

Contribution à l'étude des réactions de réduction des chlorosilanes par l'hydrogène

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Ettore-Romano MASCOTTO

de

MILAN (Italie)

Thèse N° 1605

GENEVE

Editions Médecine et Hygiène

1973

UNIVERSITE DE GENEVE

FACULTE DES SCIENCES

Section de chimie

Chimie technique et électrochimie

Professeur Robert MONNIER

Contribution à l'étude des réactions de réduction des chlorosilanes par l'hydrogène

THESE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Ettore-Romano MASCOTTO

de

MILAN (Italie)

Thèse N° 1605

GENEVE

Editions Médecine et Hygiène

1973

La Faculté des sciences, sur le préavis du professeur Robert Monnier, directeur de thèse, et d'une commission composée du professeur Christian Jørgensen et du docteur Paul Tissot, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 9 novembre 1972

Le doyen:
Jean Muller

Thèse No 1605



Les recherches faisant l'objet de la présente thèse ont été effectuées au cours des années 1968-1971 sous la direction du professeur Robert Monnier, dans les laboratoires de chimie et électrochimie appliquées et dans les laboratoires de développement semi-conducteurs de la S.A. des Ateliers de Sécheron à Genève.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au professeur Robert Monnier et à Monsieur Jean Grosrey des Ateliers de Sécheron pour leur intérêt et leur appui tout au long de ce travail.

Je remercie également le professeur C.K. Jørgenson et le docteur Paul Tissot pour leurs précieux conseils.

Ma reconnaissance s'adresse enfin à la direction de la S.A. des Ateliers de Sécheron qui a autorisé la publication de ce travail et qui a facilité mes recherches en mettant à ma disposition ses laboratoires et son centre de calcul.

A MA FEMME

A MES ENFANTS CLAUDIO ET SABINA

TABLE DES MATIERES

	Page
1. - INTRODUCTION	7
2. - PARTIE THEORIQUE	9
2. 1. - Propriétés physiques des produits intéressant ce travail	9
2. 2. - Principales propriétés chimiques de Si_2Cl_6 et $(\text{SiCl}_2)_n$	9
2. 3. - Thermodynamique du système Si-Cl-H	11
2. 3. 1. - Généralités	11
2. 3. 2. - Données thermodynamiques et description du système	12
2. 3. 3. - Méthode de calcul	14
2. 3. 4. - Programmation du calcul sur ordinateur IBM - 1130	15
3. - PARTIE EXPERIMENTALE	24
3. 1. - Appareillage	24
3. 2. - Préparation du mélange chlorosilane/ hydrogène	25
3. 3. - Réacteur et four chauffé par effet Joule	29
3. 4. - Réacteur chauffé par induction	32
3. 5. - Analyse par chromatographie gazeuse	32
4. - RESULTATS ET DISCUSSIONS	35
4. 1. - Essais en tube chauffé dans le four à effet Joule	35
4. 2. - Essais sur susceptible chauffé par induction	44
5. - RESUME ET CONCLUSIONS	48
6. - BIBLIOGRAPHIE	50
ANNEXES	



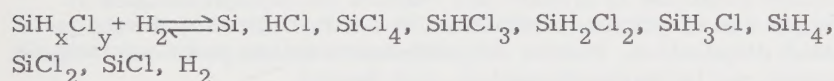
Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. - INTRODUCTION

Le développement d'une nouvelle méthode de formation de jonctions pour la fabrication des semi-conducteurs, se révéla indispensable au moment où l'on s'aperçut que les méthodes précédentes, croissance par alliage et croissance de jonction à partir d'une zone fondue, étaient insuffisantes pour miniaturiser les composants et augmenter leur fiabilité.

Le premier transistor au silicium fut annoncé en 1950 (1, 2, 5), mais son apparition sur le marché se fit attendre jusqu'en 1954. Les progrès furent dès lors rapides; dans l'espace de quelques années on arriva à purifier cet élément par zone flottante et on fit les premières expériences de croissance épitaxiale, qui devint une étape importante de la fabrication des transistors (6). On procéda alors par dépôt contrôlé de couches successives de silicium par décomposition de ses composés volatils; les plus importants se révélèrent être les chlorosilanes, tant par leur facilité à être obtenus purs que par leur commodité d'utilisation. Les autres halogénures et l'hydrure SiH_4 peuvent être utilisés pour la production du silicium mais, sauf pour l'épitaxie à partir du SiH_4 , leur intérêt n'est pas très grand (7).

La réaction de réduction des chlorosilanes pour obtenir du silicium, donne lieu à la formation de plusieurs composés et on peut écrire, schématiquement, l'équilibre:



$$0 \leq x \leq 3$$

$$1 \leq y \leq 4$$

équilibre qu'on désignera dans la suite par: Si-Cl-H.

Plusieurs auteurs se sont intéressés à la cinétique de croissance épitaxiale à partir de la réduction du tri et tétrachlorosilane (8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15,) et d'autres, comme Schaefer (16, 17, 18, 19, 20) à la détermination des constantes d'équilibre intéressant la formation du SiCl_2 .

Dans des travaux précédents (3, 4) sur l'obtention d'acide chlorhydrique gazeux par réaction de chlorosilanes avec l'hydrogène, nos résultats expérimentaux ne correspondaient pas aux valeurs d'équilibre thermodynamique calculées par Lever (21). Lever, pour sa méthode de calcul, adoptée ensuite par d'autres auteurs (22, 23, 24, 25, 26, 27), a établi une série de réactions dans lesquelles figurent tous les produits issus de l'équilibre Si-Cl-H, puis, par des artifices mathématiques, il obtient une équation finale qui contient les pressions partielles d' H_2 et d' HCl et les constantes d'équilibre des divers produits (voir méthode sous 2. 2). Seul parmi les auteurs cités plus haut,

Ashen (25) a effectué une étude expérimentale partielle en utilisant un four à résistances métalliques et en trempant les gaz à la sortie; l'analyse des produits de réaction était faite par spectrophotométrie I. R.. Dans ses travaux Ashen a remarqué lui aussi une différence entre ses résultats et les valeurs de Lever et en a déduit une nouvelle valeur pour le ΔH_f du SiCl_4 .

Le but du présent travail était le calcul thermodynamique des équilibres du système Si-Cl-H à partir des caractéristiques les plus récentes et leur comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus par la réduction de chlorosilanes avec l'hydrogène dans des proportions proches de celles utilisées pour l'épithaxie, mais dans un domaine de température plus étendu. L'aspect cinétique du problème n'a pas été abordé, les vitesses de réaction aux températures étudiées étant certainement très grandes.

Les premiers essais de réaction chlorosilanes/hydrogène ont été effectués dans un réacteur horizontal chauffé dans un four à effet Joule et les suivants dans un tube contenant un suscepteur chauffé par induction. Il a été possible par ces deux types de chauffage d'imposer aux gaz de réaction des gradients de température de refroidissement différents, ce qui nous a permis de bloquer, partiellement en tout cas, certaines des réactions secondaires. Pour analyser la composition des gaz sortant du réacteur, nous avons choisi la chromatographie en phase gazeuse qui nous a fourni des résultats très satisfaisants. Ceux-ci ont confirmé la plupart des valeurs thermodynamiques et montré que les réactions de réduction des chlorosilanes, dans nos conditions d'opération, étaient suffisamment rapides pour que l'équilibre prévu par la thermodynamique soit atteint.

2. - PARTIE THEORIQUE

2.1. Propriétés physiques des produits intéressant ce travail (28, 29)

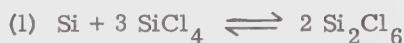
	<u>P. M.</u>	<u>p. f. °C</u>	<u>p. éb. 760 Torr</u>
SiCl_4	169, 89	-70	57, 57
SiHCl_3	135, 44	-134	33
SiH_2Cl_2	100, 99	-122	8, 3
SiH_3Cl	66, 54	-118, 1	-30, 4
Si_2Cl_6	268, 86	-1	147
Si	28, 09	1420	2355
SiO_2	60, 08	1600 (*)	2230 (2590)
HCl	36, 47	-112	-83, 7
H_2	2, 016	-259, 14	-252, 8

(*) SiO_2 amorphe

Les pressions de vapeur des chlorosilanes sont reportées dans le diagramme à la page suivante (28).

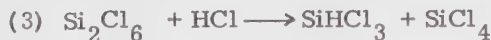
2.2. Principales propriétés chimiques de Si_2Cl_6 et SiCl_4

Si_2Cl_6 , hexadichlorosilane, se forme, selon (30), par les réactions suivantes à haute température :



à plus basse température (env. 350°C) (30), l'équilibre se déplacerait vers la gauche.

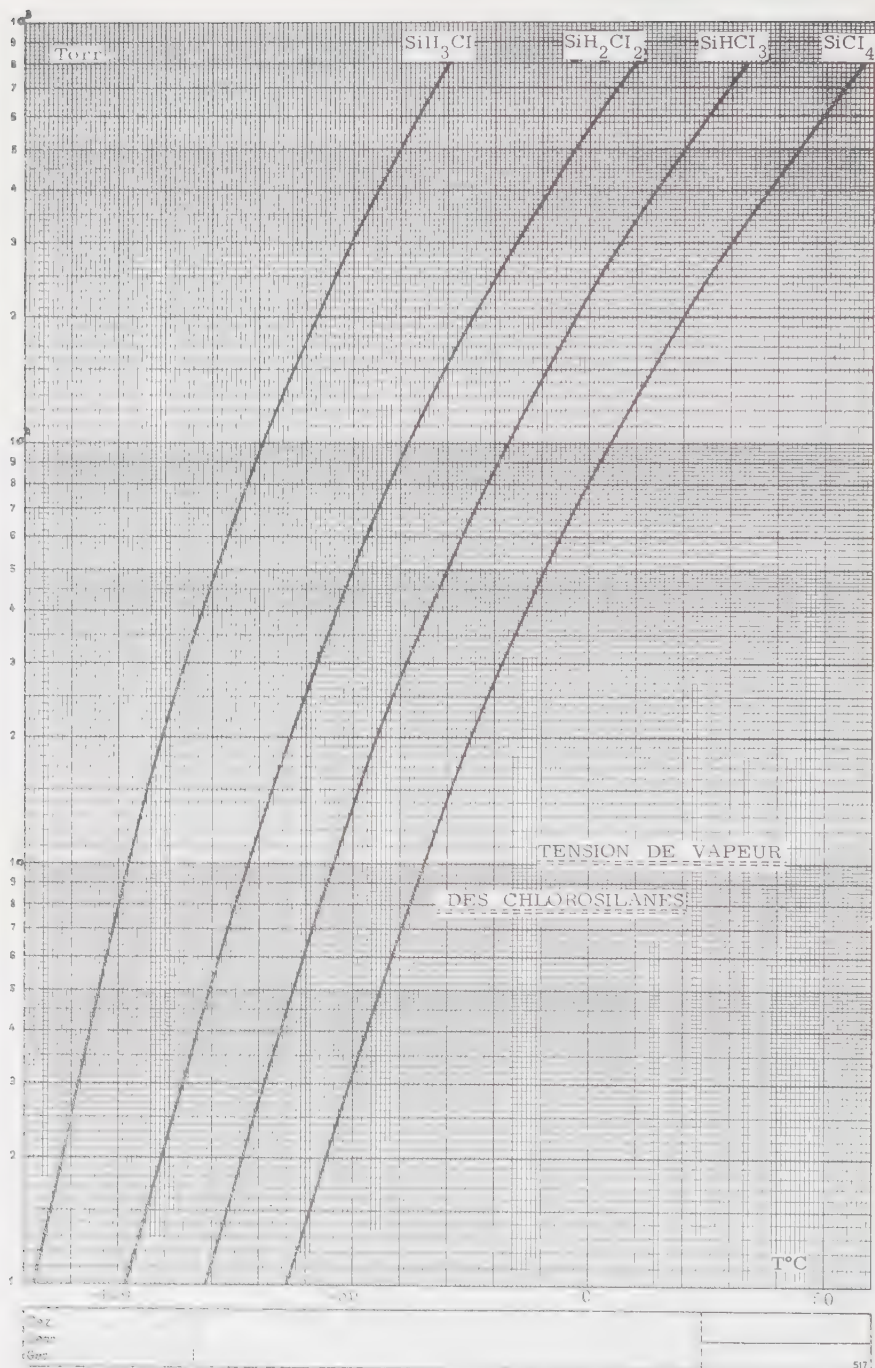
En présence d'acide chlorhydrique (31), on a la réaction :



Si_2Cl_6 peut encore se décomposer selon :



Les polymères de formule générale $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ sont liquides à la température ordinaire pour n compris entre 2 et 6.



Tous ces homologues se décomposent à l'air humide; en présence d'acides, l'hydrolyse devient même extrêmement violente (29) et ces composés peuvent même s'enflammer dans certaines conditions. Ils sont solubles dans des solvants organiques comme le benzène et le tétrachlorure de carbone.

$(\text{SiCl}_2)_n$, le premier homologue de cette série, $n=1$, est gazeux et instable à basse température où il se décompose selon la réaction ci-dessous; qui est inversée à haute température :



En outre, il peut se polymériser ou encore donner des perchlorosilanes par réaction avec SiCl_4 ; le seul moyen de l'obtenir à l'état de monomère est de condenser le gaz sortant d'un réacteur sur une paroi refroidie à l'azote liquide (32).

Les polymères ont une couleur variant du blanc au brun et sont solubles dans des solvants organiques tels que le benzène et le tétrachlorure de carbone. D'autres réactions encore peuvent se produire au moment du refroidissement lorsqu'on est en présence d'acide chlorhydrique (33) :



les polymères donnent lieu aux mêmes types de réactions.

Pour plus de renseignements sur ces composés et pour des caractéristiques d'autres composés, on peut consulter la monographie de Henne (29).

2. 3. Thermodynamique du système Si-Cl-H

2. 3.1. Généralités

Pour le calcul des équilibres d'un système où entrent en jeu plusieurs composés, lorsqu'on est en présence de plusieurs réactions compétitives, il faut tout d'abord choisir les valeurs à déterminer et les variables indépendantes en fonction desquelles il faut les calculer.

Si l'on fixe des valeurs pour les variables indépendantes (la pression totale, la température et le rapport Cl/H), le système est entièrement déterminé, lorsqu'il y a 2 phases en équilibre. C'est bien le cas dans nos essais où l'on a affaire à 2 phases : une phase solide, le silicium et une phase gazeuse; les chlorures de silicium solides, se formant quelquefois, se condensent en dehors de la zone de réaction. Nous avons également négligé la réaction entre les cristaux de silicium et les parois de quartz du réacteur



qui est certainement peu importante dans les conditions de nos essais.

Si l'on désigne par J_{Cl} , J_{H} et J_{Si} les flux de tous les composés contenant respectivement du Cl, du H et du Si, on peut écrire les relations :

$$(8) J_{\text{Cl}} = n_{\text{Cl}} \cdot A \cdot v$$

$$(9) J_{\text{H}} = n_{\text{H}} \cdot A \cdot v$$

$$\text{et}(10) J_{\text{Si}} = n_{\text{Si}} \cdot A \cdot v$$

dans lesquelles on a :

J , - flux - moles, sec^{-1}

n , - densité molaire - moles, cm^{-3}

A , -section du réacteur perpendiculaire au flux - cm^2

v , -vitesse du gaz total - cm. sec^{-1}

Dans un système expérimental, lorsque la section du réacteur varie A et v ne sont pas constants, mais J naturellement ne change pas.

En divisant chaque membre de l'équation 8, par ceux de l'équation 9, on a un rapport constant puisqu'il ne dépend que de la composition du mélange de départ

$$J_{\text{Cl}}/J_{\text{H}} = n_{\text{Cl}}/n_{\text{H}} = \emptyset$$

Par ailleurs en divisant membre par membre les équations 10 et 8 on a également, et pour la même raison, un rapport constant

$$J_{\text{Si}}/J_{\text{Cl}} = n_{\text{Si}}/n_{\text{Cl}} = \oplus$$

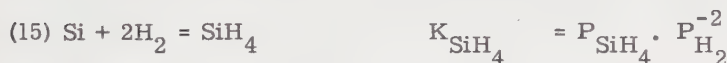
Le flux J_{Cl} étant constant, la variation de $\oplus$ correspond à celle de J_{Si} c. a. d. au dépôt ou à l'attaque du silicium solide.

2. 3. 2. Données thermodynamiques et description du système

Les calculs que nous avons effectués concernent l'hydrogène et les composés : HCl , SiCl , SiCl_2 , SiCl_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiH_3Cl , et SiH_4 .

Du point de vue thermodynamique il ne peut pas y avoir du Cl_2 pur en présence de suffisamment de H_2 ou de Si; cela s'est toujours confirmé lors de nos essais.

Les réactions de formation des composés ont été écrites en partant seulement du silicium, de l'hydrogène et de l'acide chlorhydrique ; cette manière de faire est destinée à faciliter le calcul qui va suivre. En fait ces réactions ne se passent pas forcément, mais permettent de disposer de tous les éléments d'équilibre pour construire l'équation mathématiquement la plus simple.



Le calcul des constantes d'équilibre K a été effectué par la relation :

$$\log_{10} K = \frac{-\Delta G \cdot 1000}{T \cdot 4,574} = \frac{(\Delta S - \Delta H) \cdot 1000}{T \cdot 4,574}$$

dans laquelle ΔG , ΔH et ΔS sont exprimés en kcal.

Nous disposons des valeurs de ΔS_f et ΔH_f pour 1500° K. Nous avons admis, par approximation, que dans le domaine qui nous intéresse entre 800 et 1800° K ΔS et ΔH sont constants puisqu'il n'y a pas de changement d'état ni dans les réactifs, ni dans les produits. Nous avons consigné dans le tableau ci-dessous les valeurs obtenues; elles ont été calculées pour la plupart à partir des données de Kubaschewski (34) et Wagmann (35) et pour le ΔH_f du SiCl_4 de celles de Ashen (25). Les ΔH_f de SiH_2Cl_2 et SiH_3Cl n'existant pas actuellement dans la littérature, nous les avons déterminés par interpolation linéaire entre SiHCl_3 et SiH_4 .

- Tableau - 1 -

- Valeurs de $\Delta S_{f/1500}$ et $\Delta H_{f/1500}$ pour la formation des produits
selon les réactions 11 à 17

Réactions	$\Delta S_{f/1500} -1$ cal mole deg	$\Delta H_{f/1500} -1$ kcal mole
11- SiCl_4	- 35,9	- 65,1
12- SiHCl_3	- 29,9	- 49,3
13- SiH_2Cl_2	- 26,0	- 31,1
14- SiH_3Cl	- 23,7	- 12,9
15- SiH_4	- 23,6	+ 5,2
16- SiCl_2	+ 5,1	+ 7,7
17- SiCl	+ 21,5	+ 61,4

2. 3. 3. Méthode de calcul (21, 22, 24)

Pour la commodité du travail, on a utilisé les pressions partielles des composés au lieu de leurs densités molaires ; comme nous considérons que les gaz se comportent idéalement, ces valeurs sont proportionnelles entre elles. Si nous définissons par L_{Si} , L_{Cl} et L_{H} la somme des pressions partielles de l'ensemble des molécules contenant du Si, du Cl et de l'H et on multiplie chaque pression par le nombre d'atomes pris en considération, on peut écrire :

$$(18) L_{\text{Si}} = P_{\text{SiCl}_4} + P_{\text{SiHCl}_3} + P_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{SiH}_3\text{Cl}} + P_{\text{SiH}_4} + P_{\text{SiCl}_2} + P_{\text{SiCl}}$$

$$(19) L_{\text{Cl}} = 4P_{\text{SiCl}_4} + 3P_{\text{SiHCl}_3} + 2P_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{SiH}_3\text{Cl}} + P_{\text{HCl}} + 2P_{\text{SiCl}_2} + P_{\text{SiCl}}$$

$$(20) L_{\text{H}} = P_{\text{HCl}} + P_{\text{SiHCl}_3} + 2P_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} + 3P_{\text{SiH}_3\text{Cl}} + 4P_{\text{SiH}_4} + 2P_{\text{H}_2}$$

et la pression totale dans le système sera égale à la somme des pressions partielles des divers systèmes présents :

$$P_{\text{tot}} = P_{\text{SiCl}_4} + P_{\text{SiHCl}_3} + P_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{SiH}_3\text{Cl}} + P_{\text{SiH}_4} + P_{\text{SiCl}_2} + P_{\text{SiCl}} + P_{\text{HCl}} + P_{\text{H}_2}$$

En remplaçant les pressions partielles par les expressions les reliant à leur constante d'équilibre, on obtient :

$$\begin{aligned}
 P_{\text{tot}} = & K_{\text{SiCl}_4} \cdot \frac{P_{\text{HCl}}^2}{P_{\text{H}_2}^2} \cdot P_{\text{HCl}}^2 + K_{\text{SiHCl}_3} \cdot \frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{H}_2}} \cdot P_{\text{HCl}}^2 + K_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} \cdot \\
 & P_{\text{HCl}}^2 + K_{\text{SiH}_3\text{Cl}} \cdot \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{HCl}}} \cdot P_{\text{HCl}}^2 + K_{\text{SiH}_4} \cdot \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{HCl}}^2} \cdot P_{\text{HCl}}^2 + K_{\text{SiCl}_2} \cdot \\
 & \frac{P_{\text{HCl}}}{P_{\text{H}_2}} + K_{\text{SiCl}} \cdot \frac{P_{\text{HCl}}^{1/2}}{P_{\text{H}}^{1/2}} \cdot P_{\text{HCl}}^{1/2} + P_{\text{HCl}} + P_{\text{H}_2}
 \end{aligned}$$

Comme on opère toujours dans les conditions ordinaires de pression, on admet que $P = I$; en outre on remplace le rapport $P_{\text{HCl}}/P_{\text{H}_2}$ par X et on regroupe :

$$\begin{aligned}
 (21) \quad I = & P_{\text{HCl}}^2 (K_{\text{SiCl}_4} \cdot X^2 + K_{\text{SiHCl}_3} \cdot X + K_{\text{SiH}_2\text{Cl}_2} + K_{\text{SiH}_3\text{Cl}}/X + K_{\text{SiH}_4} \\
 & /X^2) + P_{\text{HCl}} (K_{\text{SiCl}_2} \cdot X + I + I/X) + P_{\text{HCl}}^{1/2} \cdot K_{\text{SiCl}} \cdot X^{1/2}
 \end{aligned}$$

et on obtient une équation finale à deux inconnues, X et P_{HCl} ; on la résout en cherchant la valeur de X , ($P_{\text{HCl}}/P_{\text{H}_2}$), qui correspond au rapport $L_{\text{Cl}}/L_{\text{H}}$ désiré.

Ensuite, étant donné que toutes les équations d'équilibre ne contiennent que P_{H_2} et P_{HCl} , on peut calculer les pressions partielles des autres composés. Pour finir, en remplaçant dans l'équation 18 les pressions partielles correspondantes, on obtient la valeur P_{Si} . Toute la série de calculs a été effectuée au moyen d'un ordinateur IBM-1130, mis à disposition par le centre de calcul numérique de la S. A. des Ateliers de Sécheron.

2. 3. 4. Programmation du calcul sur ordinateur IBM-1130

Les symboles chimiques ont été remplacés par les indices :

SiCl_4	= 1	SiH_4	= 5	H_2	= 9
SiHCl_3	= 2	SiCl_2	= 6	Si	= 10
SiH_2Cl_2	= 3	SiCl	= 7	Cl	= 11
SiH_3Cl	= 4	HCl	= 8	H	= 12

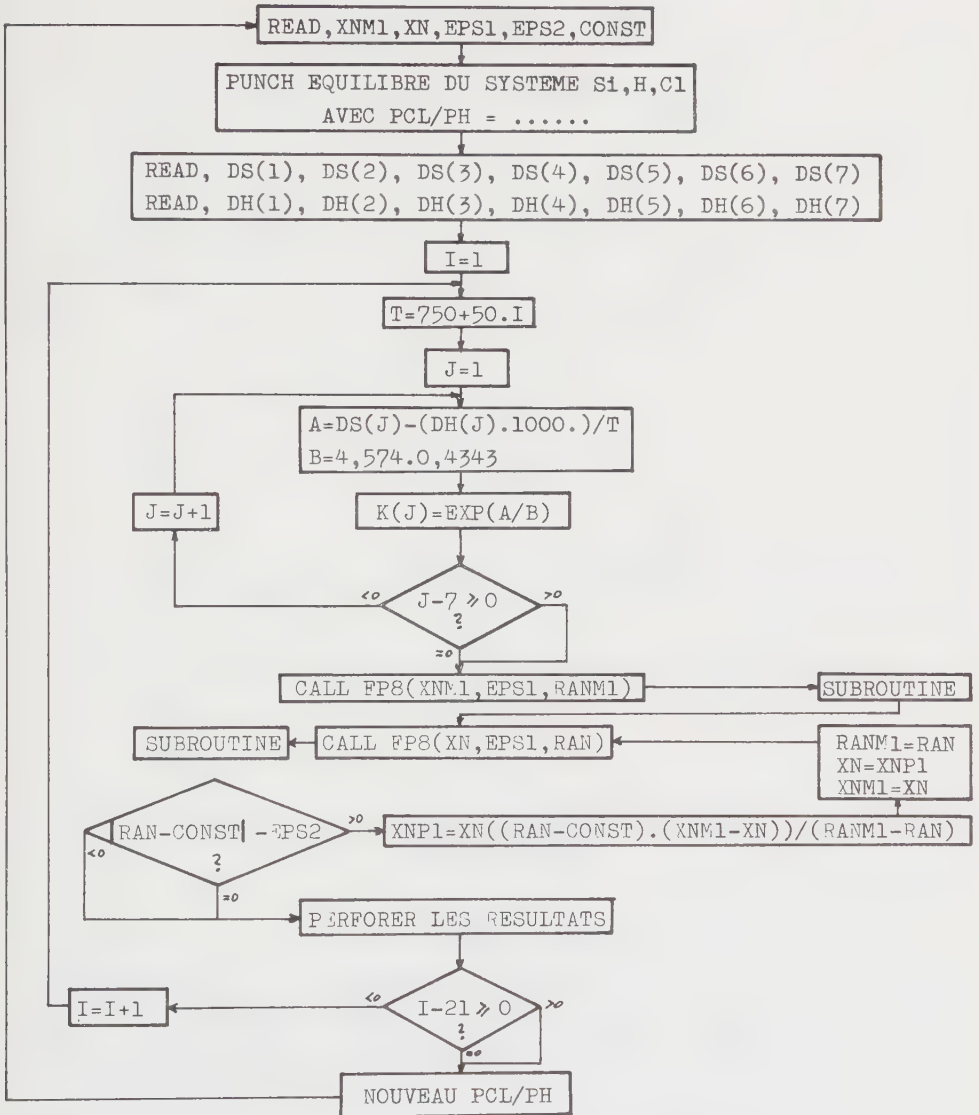
Dans la programmation nous avons prévu la possibilité d'obtenir deux séries de valeurs, une à température constante et l'autre à Cl/H constant ; pour cette raison nous avons établi deux programmes principaux et un sous-programme commun. En réalité il s'est révélé que les seuls résultats utilisables pour la comparaison avec les résultats expérimentaux étaient ceux à Cl/H constant. Nous reproduisons dans les pages suivantes les organigrammes des trois programmes.

Les calculs ont été effectués pour les rapports L_{Cl}/L_H :

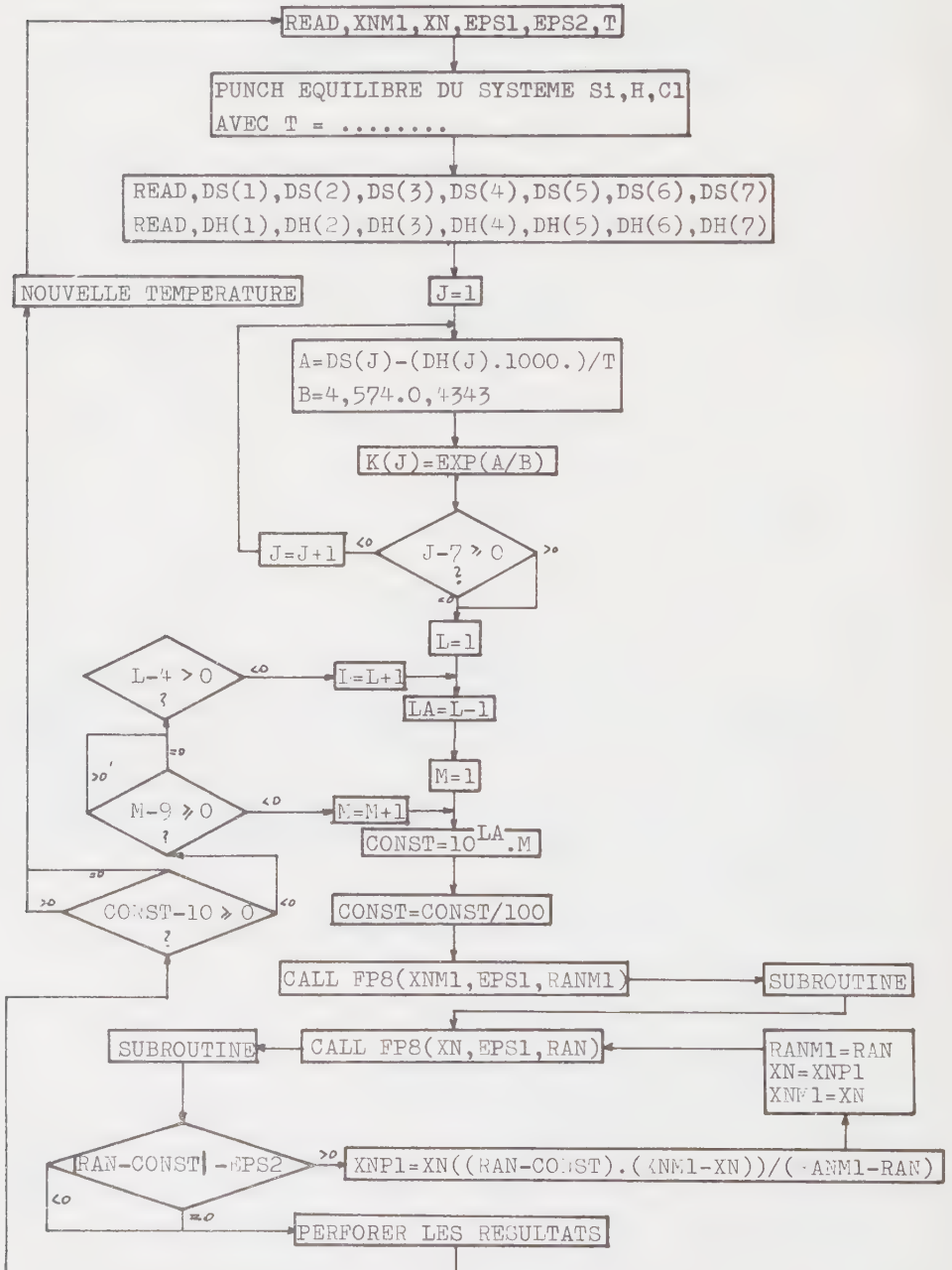
0,02 0,08 0,184

Pour cette dernière valeur nous avons tracé une courbe supplémentaire pour un ΔH_f de $SiCl_4$ à 1500°K de - 59,8 kcal mole⁻¹ (valeur utilisée par Lever (21), d'après les tables Wagmann (35)). La comparaison entre les deux diagrammes montre qu'une faible variation d'un des paramètres peut modifier notablement les résultats finals.

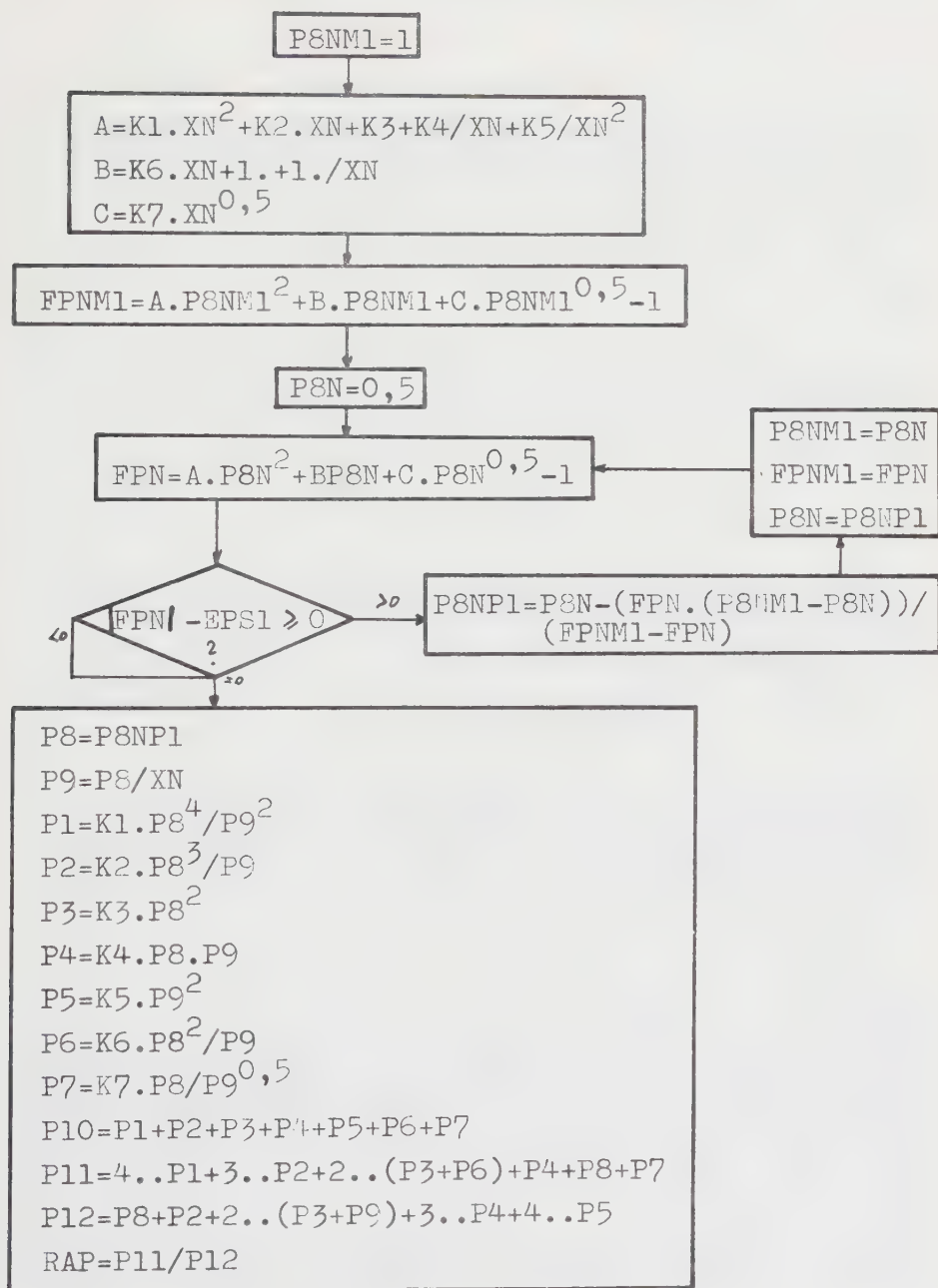
Organigramme du calcul de l'équilibre avec rapport C1/H=cte



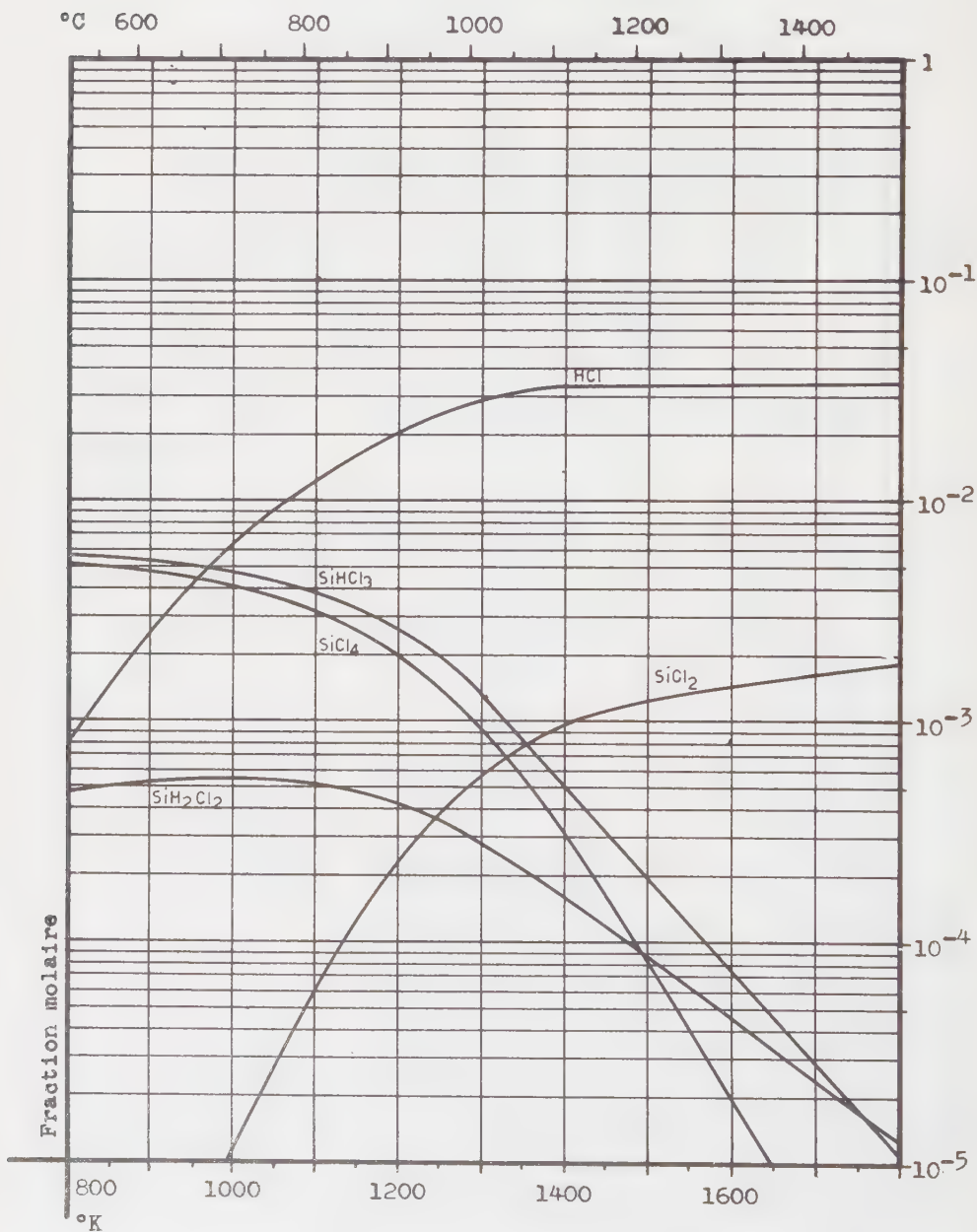
Organigramme du calcul de l'équilibre avec $T = \text{cte}$



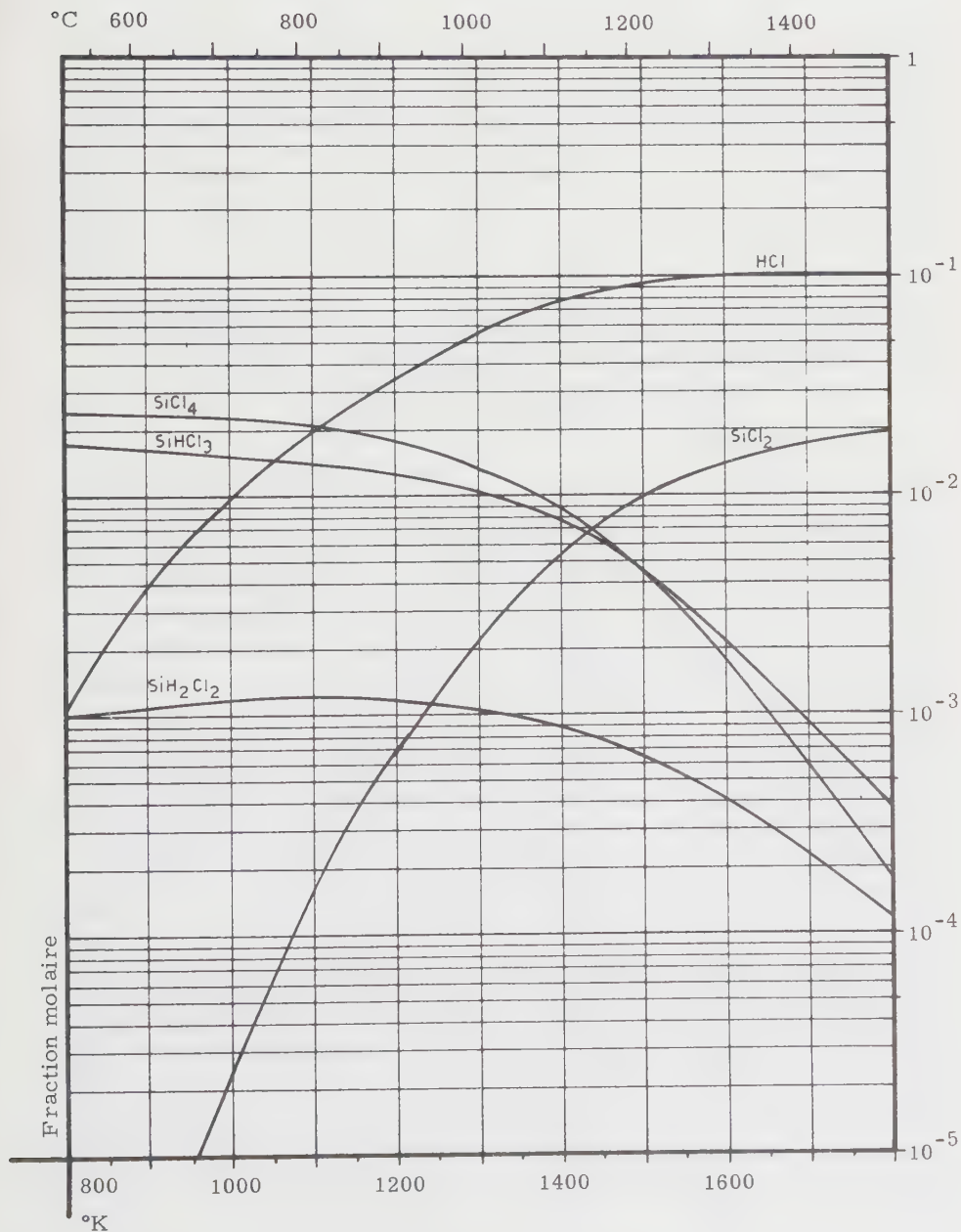
Organigramme du sous-programme



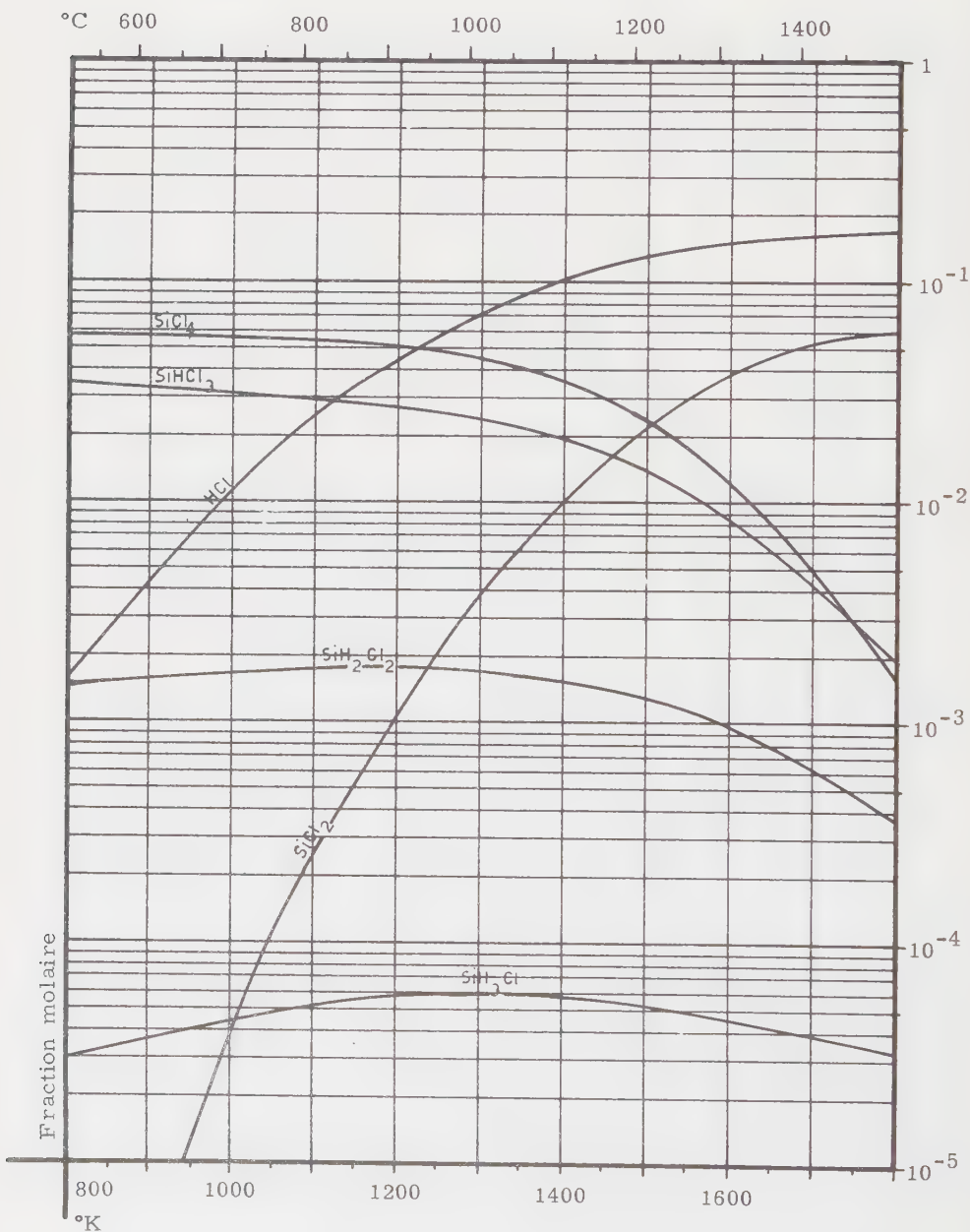
Composition de la phase gazeuse en fonction de la température avec un rapport $P_{Cl}/P_H = 0,02$



Composition de la phase gazeuse en fonction de la température avec un
rapport $P_{Cl}/P_H = 0,08$



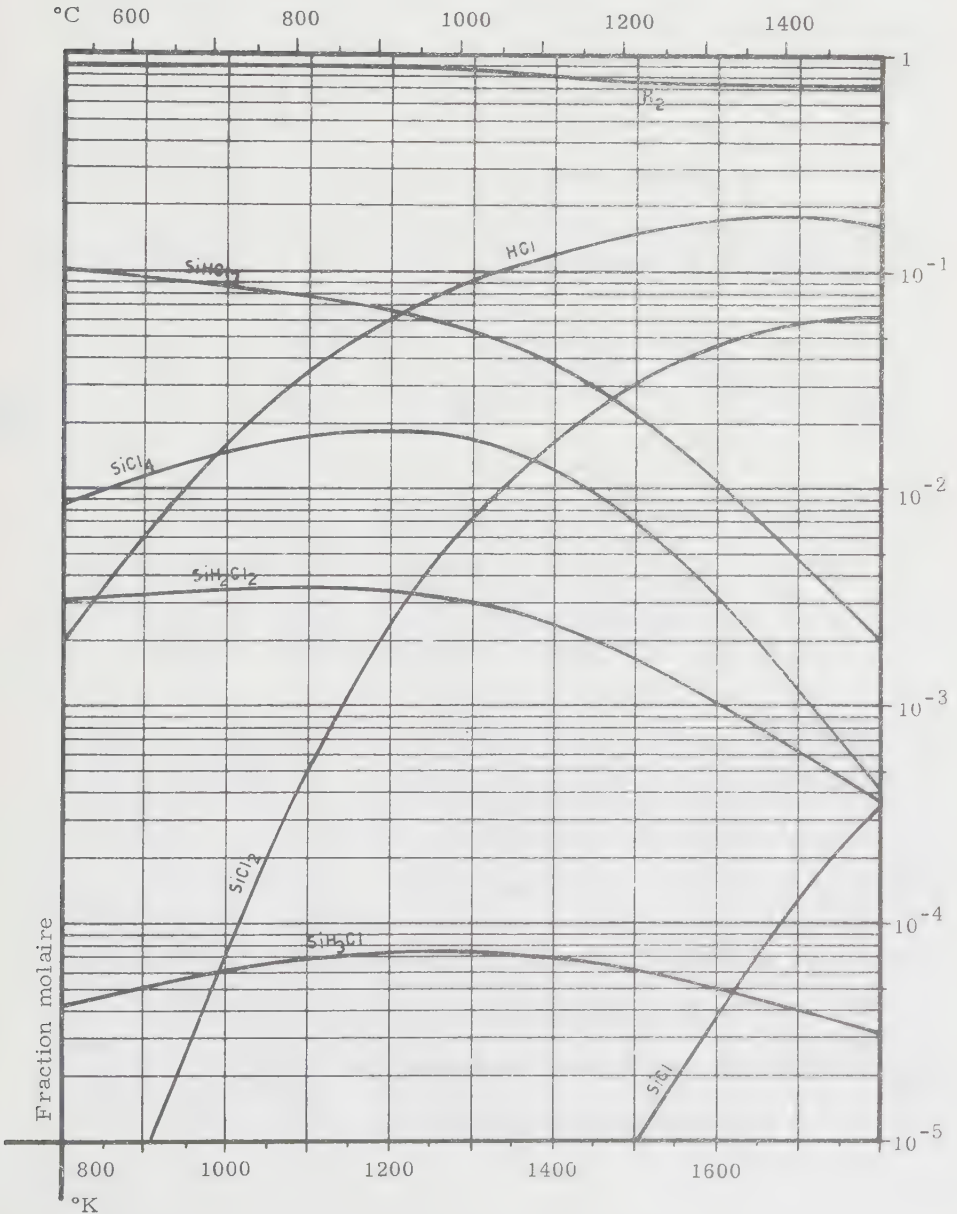
Composition de la phase gazeuse en fonction de la température avec un
rapport de $P_{Cl}/P_H = 0,184$



Composition de la phase gazeuse en fonction de la température avec

$$\text{rapport } P_{\text{Cl}}/P_{\text{H}} = 0,184$$

Calcul effectué avec $\Delta H_{1500} = -59,8 \text{ kcal mole}^{-1}$ pour SiCl_4



3. - PARTIE EXPERIMENTALE

3.1. Appareillage

La figure 1) représente un schéma général de notre appareillage. Nous avons utilisé pour la construction de cette installation les matériaux suivants :

- acier inoxydable AISI 316L
- verre Pyrex
- quartz

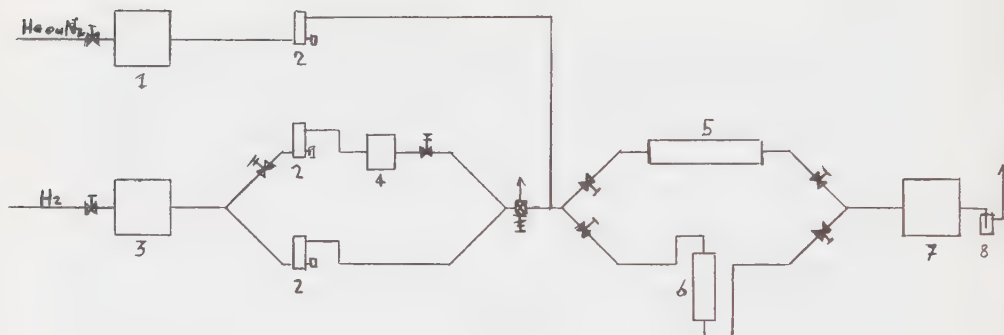


Fig. 1. - Schéma général de l'appareillage

1. - Sécheur à tamis moléculaire 5A
2. - Rotamètres
3. - Purificateur d'hydrogène au palladium
4. - Evaporateur
5. - Four à chauffage par effet Joule
6. - Four à chauffage par haute fréquence
7. - Chromatographe
8. - Flacon de garde au charbon actif

Les réacteurs proprement dits 5 et 6 sont en quartz. Les liaisons métal-verre et métal-quartz ont été réalisées au moyen de tubes de Teflon rétrécissable, avec lesquels nous avons obtenu une étanchéité parfaite. Les vannes de réglage et de fermeture ne comportent ni presse-étoupe, ni graisse. Il est indispensable d'opérer en l'absence totale d'oxygène et d'humidité, tant du point de vue de la corrosion, notamment sur les parties en acier inoxydable, que de celui de la réaction avec les réactifs et les produits.

C'est la raison pour laquelle nous avons très soigneusement séché les gaz inertes (hélium ou azote 5 ppm O₂) sur du tamis moléculaire 5A et purifié l'hydrogène dans une cellule de diffusion au palladium (pureté obtenue 99,9999%). Il est indispensable que l'appareillage soit absolument étanche afin d'éviter d'une part des rentrées d'air et d'autre part des fuites d'hydrogène, ce qui pourrait présenter des dangers d'explosion. Avant chaque essai, nous avons purgé toute l'installation avec de l'hélium jusqu'à ce que les chromatogrammes ne présentent plus des pics d'oxygène et de vapeur d'eau.

Cet appareillage nous permet de préparer les mélanges gazeux de la composition désirée, et d'en fixer le débit total avant que celui-ci passe dans le réacteur.

3. 2. Préparation du mélange chlorosilane/hydrogène

Soit un composé A à l'état liquide en contact avec un gaz inerte. La fraction molaire du composé A à l'équilibre dans la phase vapeur est donnée par

$$(22) Y_A = K \frac{P_A^o}{P_{\text{tot}}}$$

ou Y_A = fraction molaire de A dans la phase vapeur

P_A = Pression partielle de A

P_{tot} = Pression totale

K = Coefficient dépendant des conditions expérimentales

Si l'on réalise l'équilibre thermodynamique entre le liquide A et la phase gazeuse, le coefficient K égale 1. Dans le cas contraire, K est < 1. Pour préparer les divers mélanges chlorosilane/hydrogène, nous avons utilisé deux évaporateurs de conception différente :

a) Evaporateur travaillant hors d'équilibre (K < 1)

Cet appareil, représenté sur la fig. 2, est composé de deux cylindres coaxiaux en Pyrex. Le cylindre extérieur est parcouru par de l'eau thermostatisée à la température désirée, le cylindre intérieur est rempli jusqu'à moitié environ avec le liquide que l'on veut évaporer. Il est muni d'une entrée et d'une sortie pour l'hydrogène, au-dessus de la surface du liquide, de telle façon que l'on puisse faire circuler de l'hydrogène qui "lèche" la surface du liquide à un débit connu.

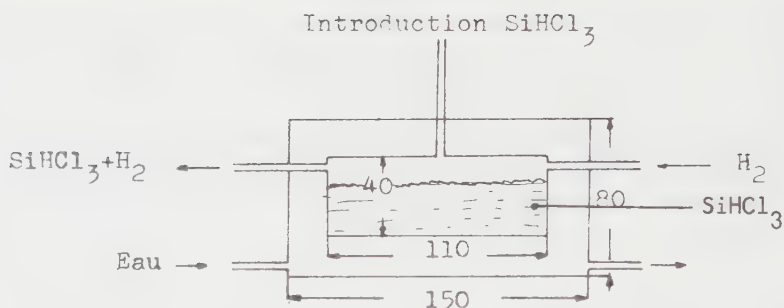


Fig. 2. - Evaporateur par "Léchage".

Avec ce système, on ne réalise pas l'équilibre entre la phase vapeur et la phase liquide, tout au moins pour les débits d'hydrogène supérieurs à quelques ml/min. La valeur du coefficient K de l'équation 22 dépend de nombreux facteurs, en particulier du débit de gaz et de la surface du liquide. Il faut donc régler très soigneusement le débit d'hydrogène et maintenir constante la surface du liquide pour avoir toujours la même fraction molaire dans le mélange gazeux, c'est-à-dire pour que K soit constant. Nous donnons ci-après, la courbe d'étalonnage du volume de SiHCl_3 , en fonction de la température et du débit d'hydrogène, la surface du liquide étant constante. Ce type d'évaporateur présente l'avantage, dans notre cas, que des températures comprises entre 15 et 30°C sont suffisantes. En outre, il n'y a aucun entraînement de liquide, même sous forme de petites gouttelettes; c'est la raison pour laquelle il est généralement utilisé dans les installations d'épitaxie, où les brouillards donnent naissance à des défauts de croissance.

b) Evaporateur travaillant en équilibre ($K=1$)

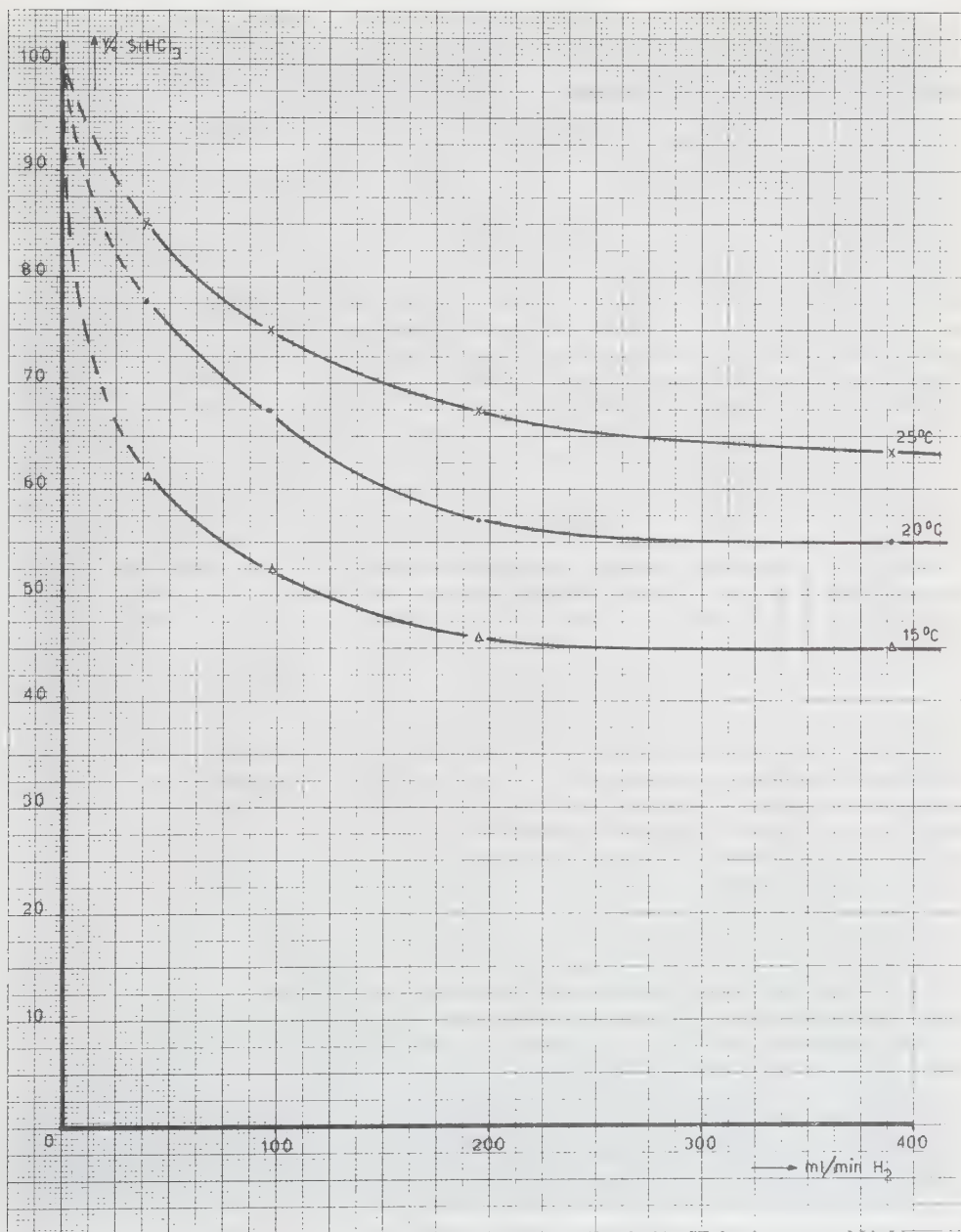
Cet appareil, réalisé également en Pyrex, est représenté sur la fig. 3. On atteint l'équilibre liquide-vapeur par barbotage d'hydrogène dans le liquide à travers la fritte en Pyrex.

Etant donné que, dans ces conditions, le coefficient K de l'équation 22 est égal à 1, il n'est pas nécessaire d'étalonner l'évaporateur, P_A° étant directement mesuré sur la courbe $P_A^\circ = f(T)$ (page 10). Nous sommes parvenus à éliminer les gouttelettes de liquide entraînées dans le flux gazeux en munissant l'évaporateur d'une deuxième chambre maintenue à la même température, dans laquelle les brouillards peuvent se condenser. Ce système nécessite cependant une thermostatisation à basse température (-5 à -20°C) pour obtenir les mélanges utilisés lors de nos essais.

ETALONNAGE EVAPORATEUR

% SiHCl_3 en volume en fonction du débit d'hydrogène

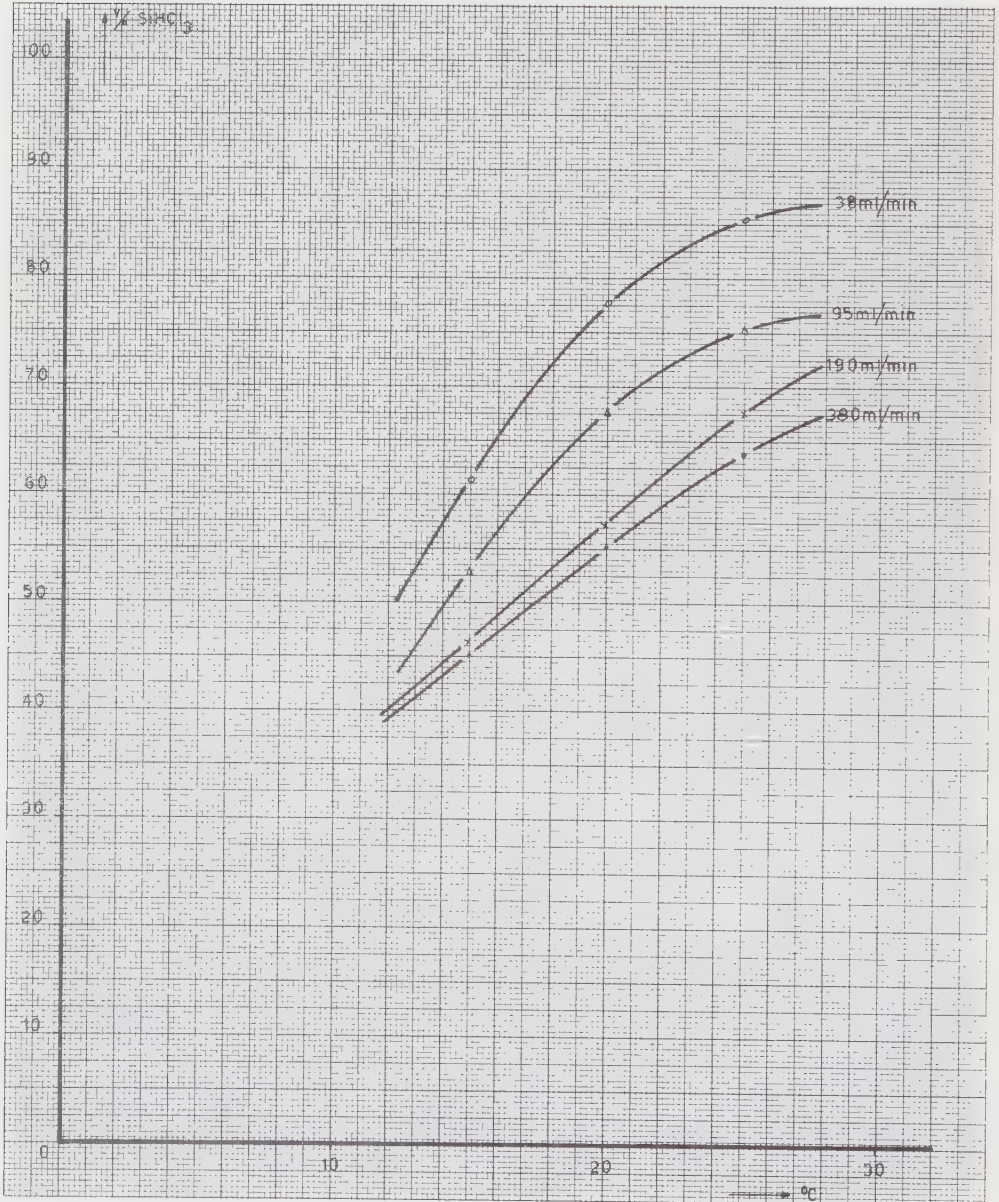
Figure 4



ETALONNAGE EVAPORATEUR

% SiHCl_3 en volume en fonction de la température d'évaporation

Figure 5



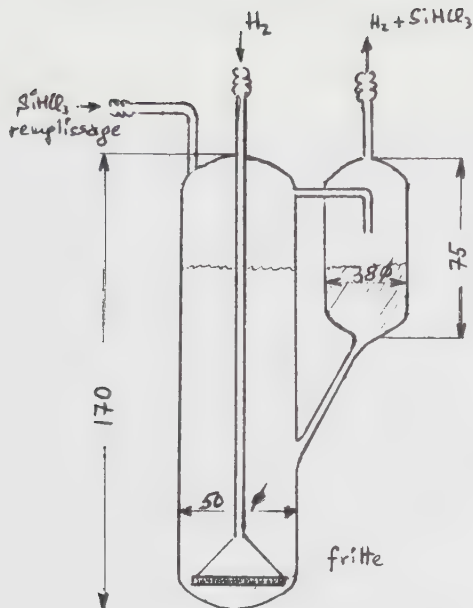


Fig. 3. - Evaporateur par " Barbotage ".

Nous avons, à cet effet, plongé l'évaporateur dans un bain de glycol refroidi par 4 éléments Peltier. La thermostatisation étant assurée par un corps de chauffe plongé dans le glycol et contrôlée par un thermomètre à contact. L'évaporateur à barbotage nous a donné les meilleurs résultats, c'est celui que nous avons utilisé par la suite.

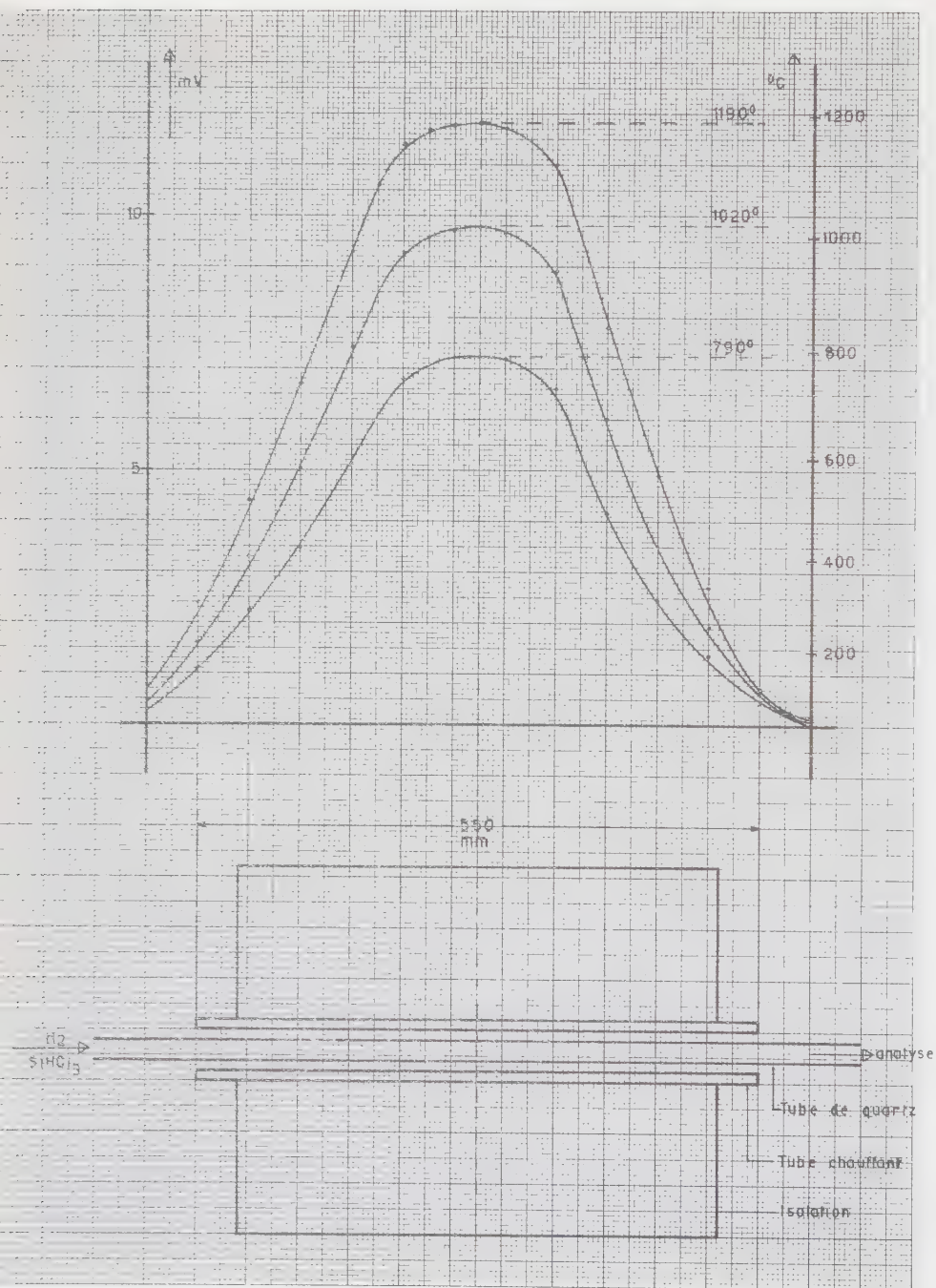
3. 3. Réacteur et four chauffé par effet Joule

La fig. 6 représente un schéma d'un réacteur chauffé par un four à effet Joule. Il s'agit d'un simple tube en quartz de grande pureté (Pursil) de 25 mm de diamètre, placé dans un four dont le corps de chauffe est un tube en carbure de silicium (Silite). Ce matériau permet d'atteindre des températures de l'ordre de 1500°C. Nous nous sommes limités à 1250°C pour éviter une déformation du réacteur en quartz. L'alimentation du four est contrôlée par des thyristors de puissance. La température est réglée au moyen d'un régulateur proportionnel et d'un thermocouple Pt/PtRh 10% disposé au centre du four, contre les parois externes du corps de chauffe. La précision de réglage est ainsi de $\pm 5^\circ\text{C}$.

Nous avons déterminé le profil thermique de l'intérieur du tube en quartz en déplaçant un thermocouple dans l'axe du tube. Avec les

ETALONNAGE ET SCHEMA DU FOUR DE REACTION

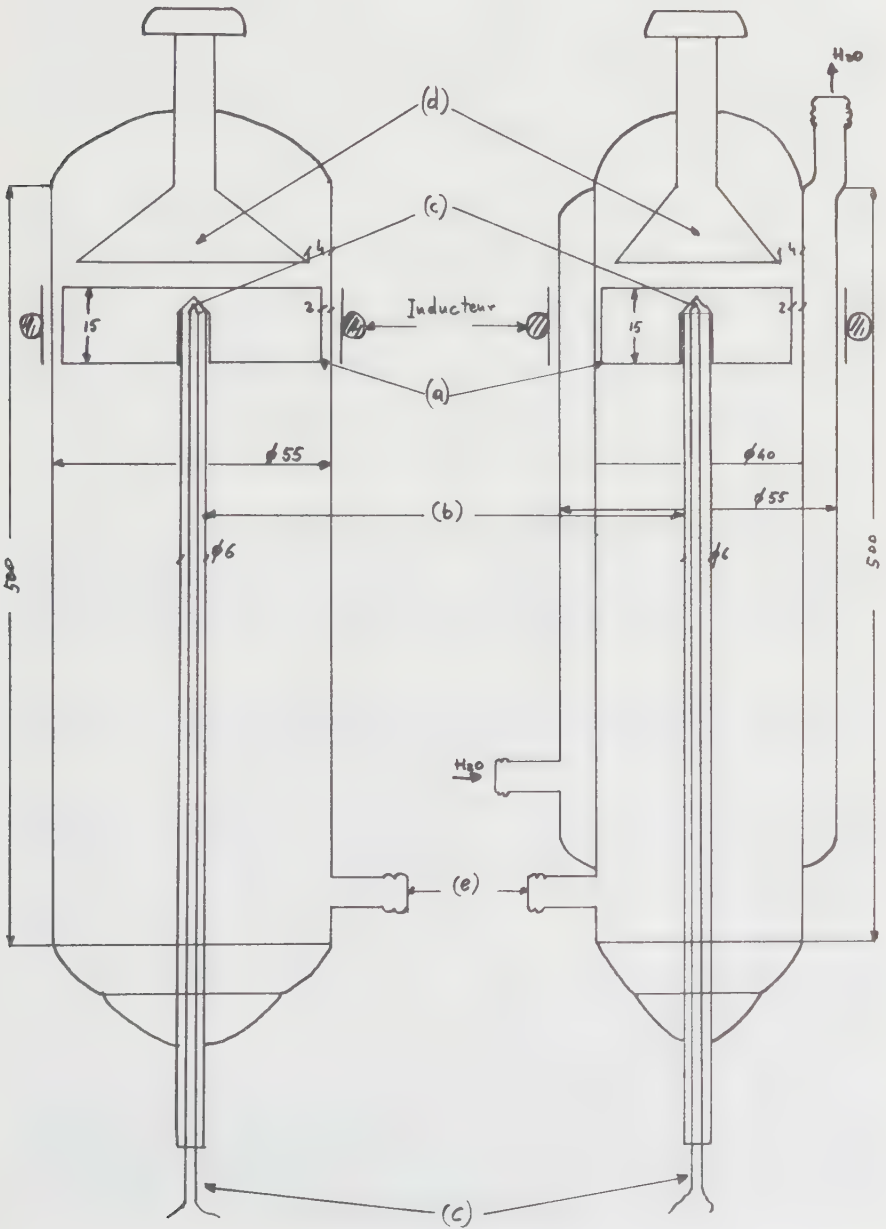
Figure 6



REACTEURS HAUTE FREQUENCE

Fig. 7 - Refroidissement à l'air

Fig. 8 - Refroidissement à l'eau



températures relevées tous les 5 cm nous avons établi le graphique représenté à la fig. 6. La zone de réaction "isotherme" à $\pm 5^{\circ}\text{C}$ près, mesure 10 cm pour la température de 790°C et 7 cm pour 1190°C .

3. 4. Réacteur chauffé par induction

Nous avons construit deux réacteurs en quartz, la différence résidant dans le système de refroidissement des parois; dans le premier (fig. 7) les parois sont refroidies par l'air ambiant. Le second (fig. 8) est muni d'une double enveloppe pour la circulation d'eau froide.

Nous avons ainsi la possibilité d'étudier deux vitesses de trempe de gaz assez différentes.

Dans les deux cas la partie chauffée (suscepteur) est constituée par un bloc de graphite (a) posé sur un tube de quartz (b). La distance entre le graphite et les parois du réacteur est de 3 mm, de telle sorte que les gaz sont forcés dans une mince couronne. Dans le cas du réacteur refroidi à l'air, les parois du tube de quartz au niveau du graphite sont fortement chauffées par rayonnement. La température du mélange gazeux doit donc être relativement homogène, et proche de la température du suscepteur. Par contre, dans le cas du réacteur refroidi à l'eau, les parois restent froides au niveau du graphite, et dans les gaz il y a un gradient de température allant de celle du graphite à celle des parois.

La température est mesurée au moyen d'un thermocouple (c) Pt/PtRh 10% placé sous le tube de graphite. En outre, nous l'avons également mesurée au moyen d'un pyromètre optique préalablement étalonné, le thermocouple étant fréquemment endommagé par le dépôt de silicium résultant de la décomposition du chlorosilane.

Le mélange chlorosilane/hydrogène est introduit à la partie supérieure du réacteur au moyen d'un entonnoir (d) dont le diamètre correspond à celui de la partie chaude. Les gaz sont évacués en (e).

Le bloc de graphite se recouvre très rapidement d'une couche de silicium, de telle sorte que l'on se retrouve dans les mêmes conditions de surface déjà décrites sous 3. 3., où le tube est également recouvert de silicium.

A l'extérieur des réacteurs, au niveau du bloc de graphite, est disposé un inducteur constitué par une spire de cuivre refroidie à l'eau, alimenté en courant haute fréquence.

3. 5. Analyse par chromatographie gazeuse

Le chromatographe utilisé ("Varian série 1800") est à type détecteur à pont de conductivité thermique, muni de deux colonnes et d'un programme thermique linéaire; l'injection est effectuée par une vanne à gaz, dont le contenu de la boucle était de 2,5 ml. L'enregistreur est un "Varian model 20" dont l'échelle de mesure est de 1 mV.

Toutes les parties du chromatographe en contact avec le gaz de réaction sont en acier inoxydable 18/10 au molybdène (AISI 316).

Nous avons testé les colonnes suivantes :

<u>Longueur</u>	<u>Support</u>	<u>Phase stat.</u>	<u>Préparation</u>
1,50 m	Chromosorb-P 60/80	GE-SF 96 20%	Varian
3 m	Chromosorb-W 60/80	Silicone May & Baker 15%	Auteur
3 m	Aéropak-30 80/100	SE-30 15%	Varian
3 m	Fluoropak-80 40/60	Kel-F 10 15%	Varian
3 m	Chromosorb-T 40/60	SE-52 20%	Auteur
3 m	Chromosorb-T 40/60	GE-SF 96 15%	Auteur
3 m	Chromosorb-T 40/60	GE-SF 96 20%	Auteur

Le diamètre des colonnes était toujours de 1/4".

C'est la dernière colonne qui a donné la meilleure séparation; les temps d'élution des divers composés sont restés constants après 30 mois d'utilisation.

Le conditionnement des colonnes a été effectué de la manière suivante :

- traitement à 250°C pendant 24 heures sans gaz vecteur,
- refroidissement jusqu'à 100°C, puis introduction du gaz vecteur à 10 ml/min et stabilisation pendant 24 heures.

Les meilleures conditions d'analyse sont :

- courant du pont de conductivité thermique : 200 mA
- débit du gaz vecteur (hélium) : 50 ml/min
- programme thermique, de 45 à 120°C : 8°/min
- volume injecté : 2,5 ml
- vitesse du papier enregistreur : 40"/heure

Nous avons étalonné le chromatographe pour les différents produits possibles. Nous avons commencé par établir la courbe volume % en fonction de la hauteur du pic développé d'hydrogène, à partir de mélanges connus hydrogène/hélium. Ensuite nous avons préparé des mélanges hydrogène/trichlorosilane et hydrogène/tetrachlorosilane, au moyen de l'évaporateur décrit sous 3.2 (b), à température connue. Pour les basses concentrations nous avons dilué le gaz sortant de l'évaporateur avec une quantité bien déterminée d'hydrogène.

On obtient ainsi deux courbes et on peut extrapoler celle du dichlorosilane en admettant que la réponse et le temps d'élution du détecteur à conductivité thermique sont proportionnels, pour des produits d'une série homologue (36), à leur poids moléculaire.

La courbe d'étalonnage de l'acide chlorhydrique a été obtenue par différence à 100 de l'ensemble des produits détectés.

Au cours du travail nous avons systématiquement contrôlé la réponse de l'enregistreur par comparaison à un millivolt/mètre électronique et nous avons constaté qu'il faut calibrer cet instrument tous les mois.

Les résistances du pont de mesure changent de caractéristiques rapidement pendant les premiers mois d'utilisation; les produits injectés corrodent les filaments du détecteur surtout lorsqu'ils sont humides. Dès la mise en service du dispositif étanche, les résistances n'ont quasiment plus été endommagées.

4. - RESULTATS ET DISCUSSIONS

Au moyen du dispositif décrit au 3, 2 (b) nous avons préparé des mélanges trichlorosilane/hydrogène et tétrachlorosilane/hydrogène dont les rapports molaires Cl/H étaient de 0,02, 0,08 et 0,184; ils ont été contrôlés par chromatographie gazeuse avant l'entrée dans le réacteur. Dès que le débit total et le rapport Cl/H sont constants, le mélange est introduit dans le four préalablement stabilisé à la température désirée. La zone isotherme des réacteurs étant assez courte (voir 3. 3), nous nous sommes assurés que le temps de résidence du gaz dans la zone chaude était suffisant pour porter toute la masse gazeuse à la température d'opération. Pour vérifier ce point, nous avons fait varier le débit total de 20 à 400 ml/min ce qui correspond à des temps de résidence de 0,16 à 3,8 sec pour le réacteur chauffé dans le four à résistance, tous les autres paramètres étant maintenus constants. Il a été ainsi montré que la composition des gaz à la sortie du réacteur ne varie pas avec le temps de résidence dans le domaine où nos essais ont été effectués. En outre, nous avons étudié l'influence de la dilution du mélange chlorosilane/hydrogène avec He jusqu'à une proportion He/H₂ de 2,5. Là encore aucune variation n'a été constatée dans la composition des produits de la réaction.

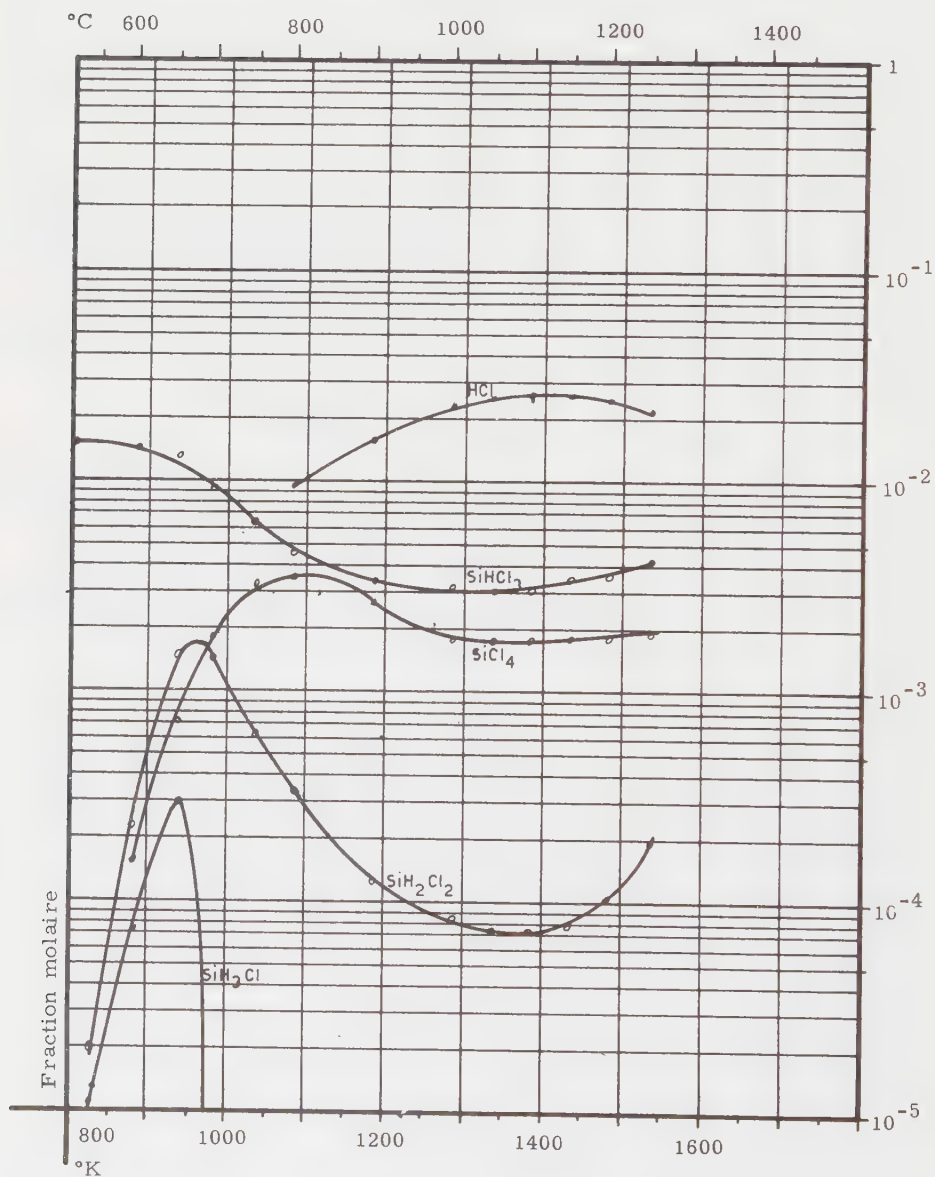
4.1 - Essais en tube chauffé dans le four à effet Joule

Les résultats sont présentés sous forme de courbe selon la disposition déjà utilisée pour les courbes théoriques ce qui permet une comparaison immédiate (pages 20 à 22). En ordonnée, nous avons porté les fractions molaires des divers composés déterminés par chromatographie selon une échelle logarithmique et en abscisse la température. Nous avons étudié, pour le trichlorosilane et le tétrachlorosilane, les 3 rapports Cl/H choisis ce qui au total nous a fourni 6 familles de courbes.

La première question qu'il faut alors de poser, est de savoir si la composition des prises analysées par chromatographie gazeuse est bien la même que celle des gaz à l'équilibre dans le réacteur, c'est-à-dire s'il y a eu ou non rétrogradation des réactions lors du refroidissement des gaz. La technique utilisée pour le prélèvement des échantillons et leur faible masse nécessaire à l'analyse permettant de réaliser un très rapide refroidissement, il est possible de répondre affirmativement à cette question. L'analyse des résultats obtenus confirme d'ailleurs ce point de vue.

Composition de la phase gazeuse en fonction de la
température avec rapport $P_{Cl}/P_H = 0,02$

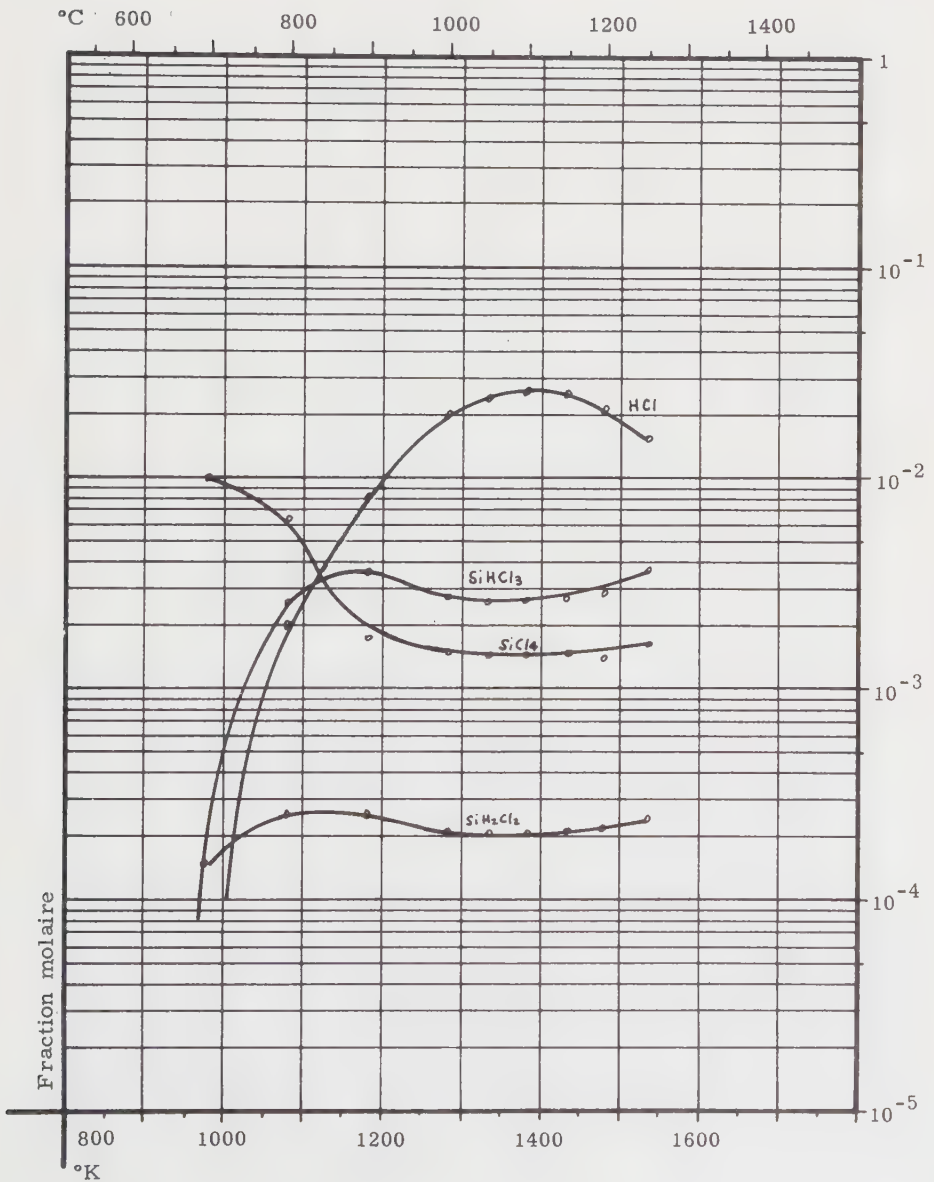
Mélange $SiHCl_3 / H_2$



Composition de la phase gazeuse en fonction de la
température avec rapport $P_{Cl} / P_H = 0,02$

Mélange $SiCl_4 / H_2$

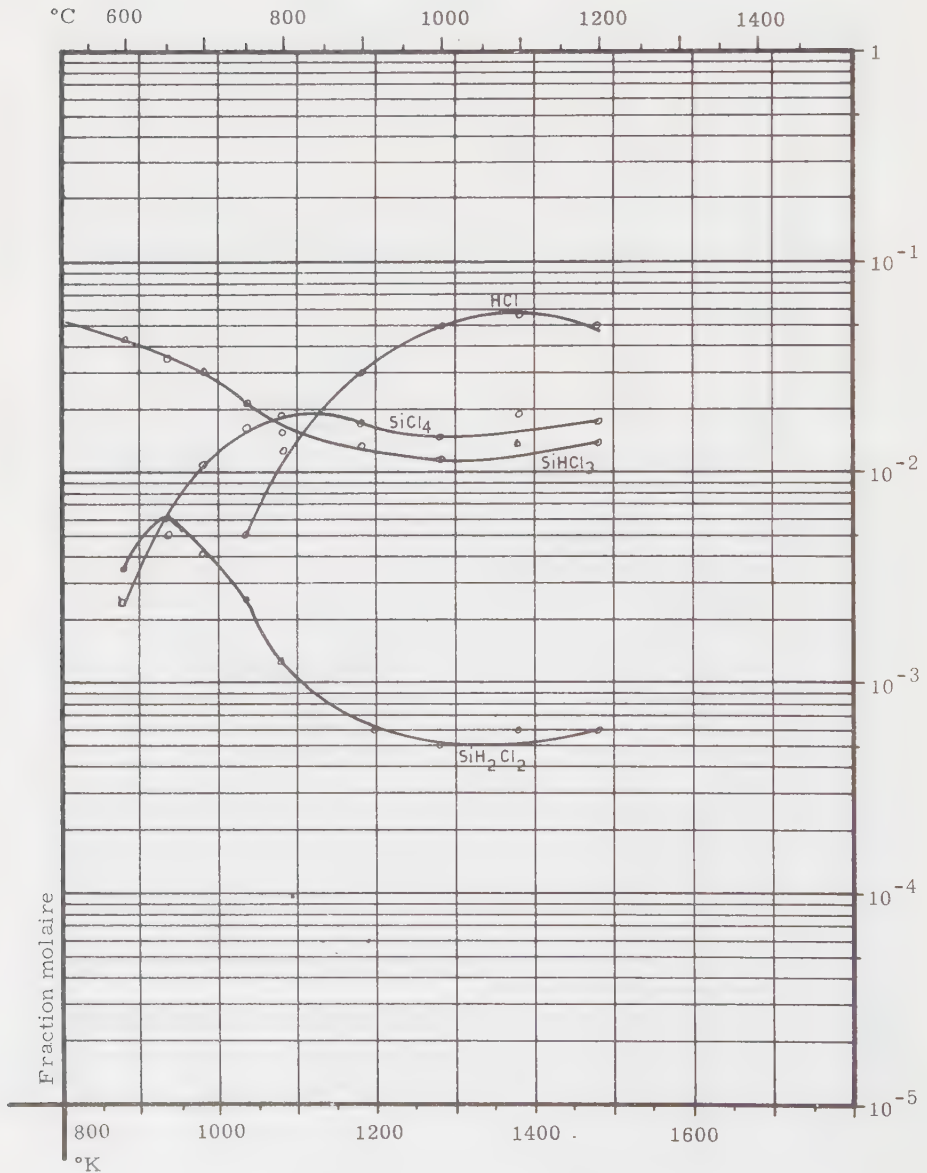
Réacteur à effet Joule.



Composition de la phase gazeuse en fonction de la
température avec rapport $P_{Cl} / P_H = 0,08$

Mélange $SiHCl_3 / H_2$

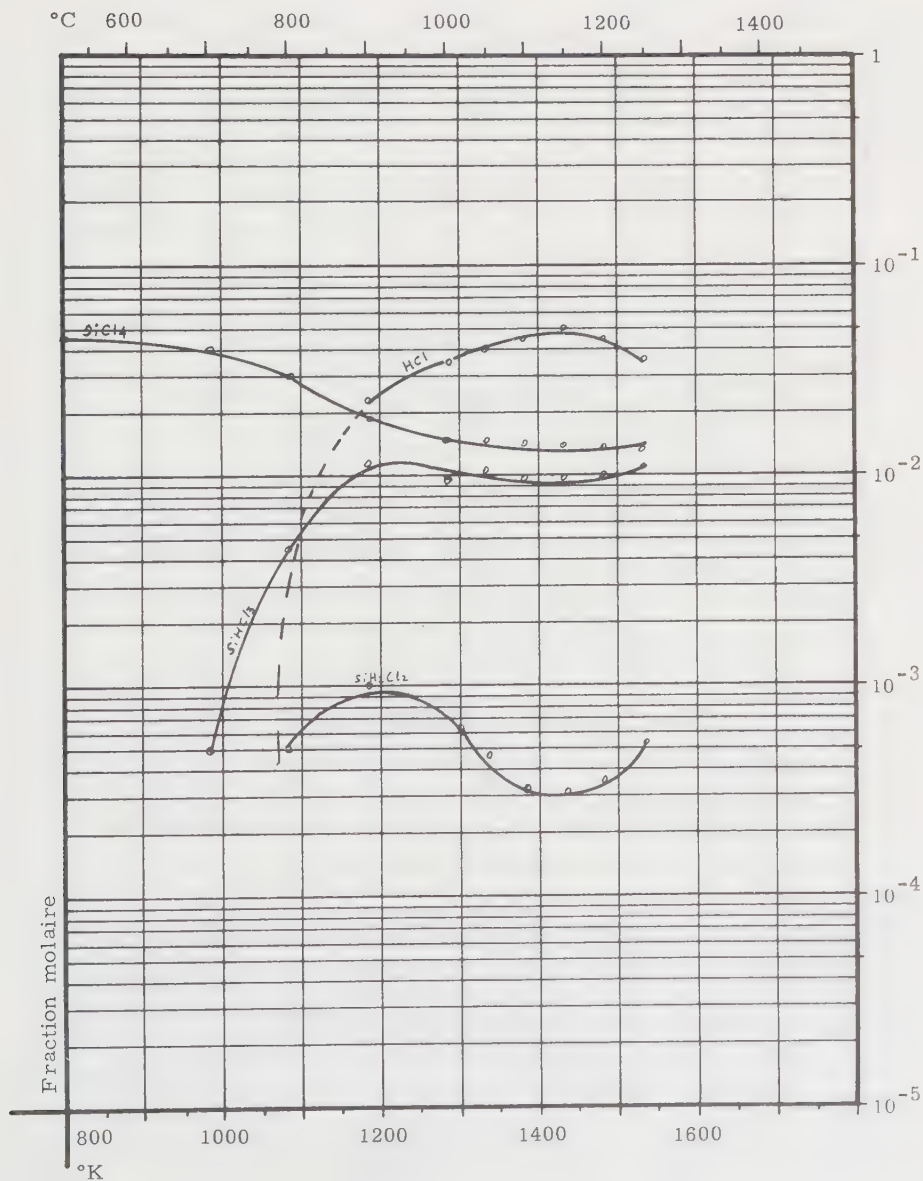
Réacteur à effet Joule.



Composition de la phase gazeuse en fonction de la
température avec rapport $P_{Cl} / P_H = 0,08$

Mélange $SiCl_4 / H_2$

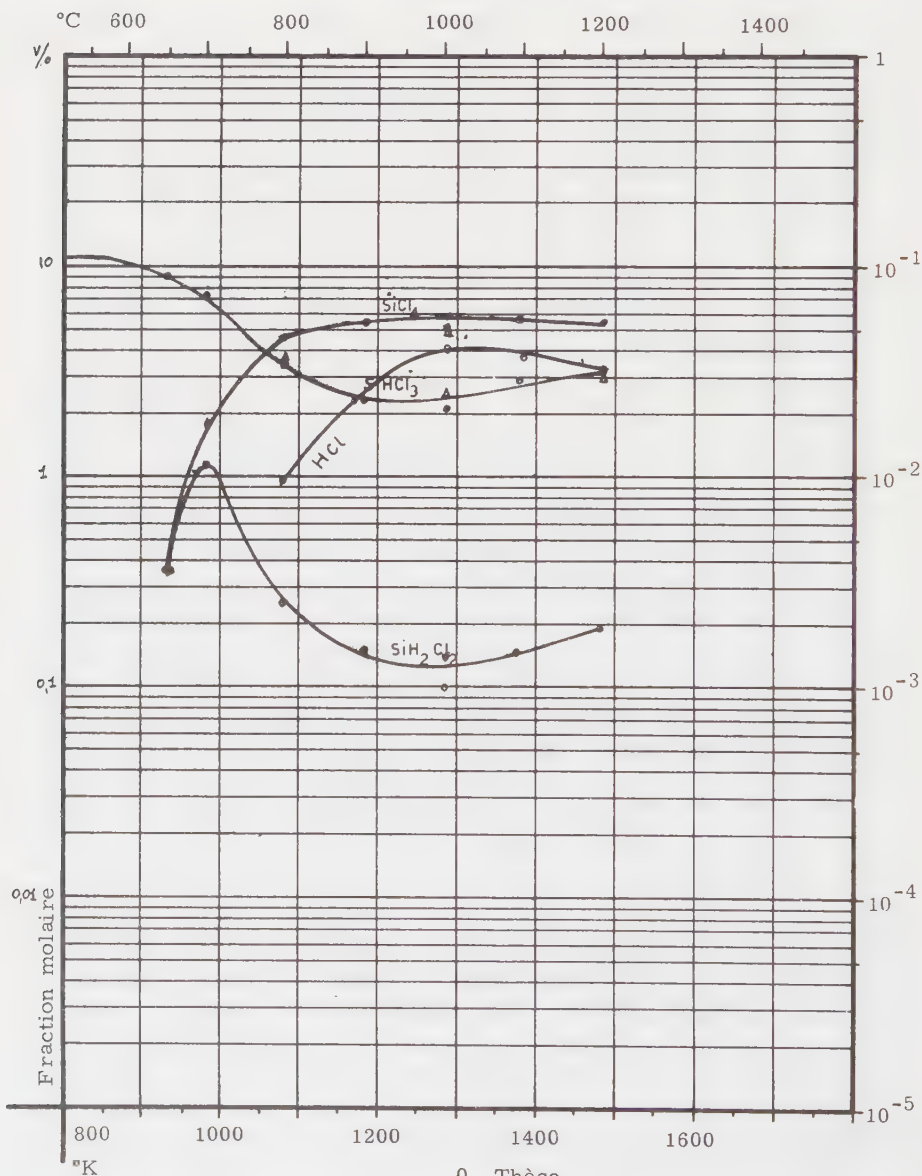
Réacteur à effet Joule.



Composition de la phase gazeuse en fonction de la
température avec rapport $P_{Cl} / P_H = 0,184$

Mélange $SiHCl_3 / H_2$

Réacteur à effet Joule.

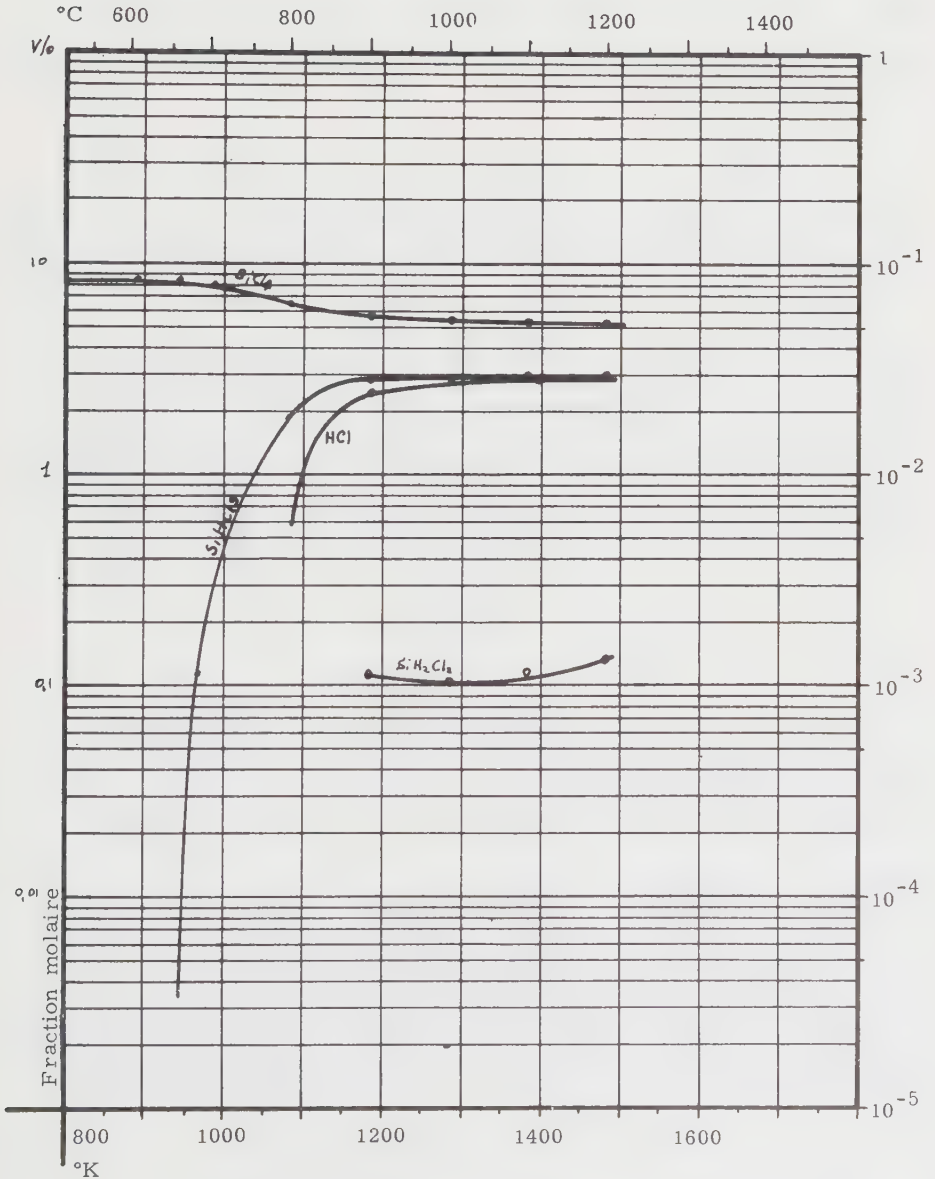


0 Thèse
 Δ Diplôme

Composition de la phase gazeuse en fonction de la
température avec rapport $P_{Cl} / P_H = 0,184$

Mélange $SiCl_4 / H_2$

Réacteur à effet Joule.



L'influence de petites différences dans les valeurs thermodynamiques à partir desquelles on a calculé les courbes théoriques ont une influence assez grande sur leur allure. C'est ainsi que le graphique de la page 23 a été établi avec une valeur fournie par Lever (21) $H_f, 1500 = -59,8$ kcal pour SiCl_4 alors que celui de la page 22 a été calculé pour 1500°K à partir des données de Ashen (25) pour la température ordinaire; la valeur obtenue était alors de $-65,1$ kcal. On remarque que la position relative des courbes SiCl_4 et SiHCl_3 est inversée. Comme on a pu le montrer c'est certainement la valeur provenant de Ashen qui est la bonne. Elle a été utilisée pour tous les autres graphiques.

On va examiner successivement les résultats obtenus dans trois domaines de température.

1) Jusqu'à 1100°K

On observe dans ce domaine un écart d'autant plus important avec les courbes théoriques que la température est plus basse ce que nous attribuons au fait que l'équilibre n'est pas atteint; l'accord d'ailleurs s'améliore avec l'augmentation de la température pour devenir très satisfaisant à 1100°K.

Les anomalies les plus marquantes dans cet intervalle de température sont dues au comportement de SiH_2Cl_2 (et de SiH_3Cl dont nous avons estimé très approximativement la concentration dans une série d'essais). A la température de 950°K on remarque que ces deux composés présentent un maximum de concentration, lorsque le mélange de départ est $\text{SiHCl}_3/\text{H}_2$; dans le cas du mélange SiCl_4/H_2 le maximum n'apparaît pas. Ces deux composés, se forment par hydrogénation partielle du SiHCl_3 ou du SiCl_4 , selon les réactions :



Aux températures relativement élevées auxquelles nous avons travaillé, il est vraisemblable que l'on ait affaire à un mécanisme radicalaire, dont la première étape serait :



Si l'on considère les énergies de liaison Si-H(76 kcal) et Si-Cl (91 kcal), on constate que l'énergie d'activation nécessaire à la formation de radicaux selon la réaction 1') est plus faible que celle pour la réaction 2'). Ceci pourrait expliquer, étant donné la plus grande stabilité thermique du SiCl_4 , pourquoi on ne trouve pas les mêmes quantités de SiH_2Cl_2 (et de SiH_3Cl) lors de la réduction par l'hydrogène du

SiHCl_3 ou du SiCl_4 . En d'autres termes, la réaction 1) est probablement du type radicalaire; par contre pour former SiH_2Cl_2 , selon la réaction 2), le SiCl_4 devra être attaqué par l'hydrogène. Aux températures plus élevées le SiH_2Cl_2 se décompose probablement pour former du silicium solide selon :



et de cette façon on rejoint l'équilibre prévu par la thermodynamique. Ce mécanisme proposé par Ashen (25), est également confirmé par le fait que l'acide chlorhydrique se forme en quantité plus importante à 950°K à partir de mélanges $\text{SiHCl}_3/\text{H}_2$ que dans le cas des mélanges SiCl_4/H_2 .

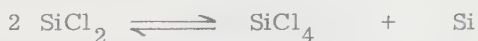
2) Entre 1100 et 1300°K

Dans ce domaine, les courbes expérimentales sont en assez bon accord avec la théorie: les quelques différences peuvent être attribuées, soit à des valeurs thermodynamiques pas très sûres, soit plus probablement à des imprécisions dans la préparation des mélanges de départ ou dans l'analyse chromatographique.

3) Au delà de 1300°K

Dans ce domaine de température, on remarque une quantité faible de HCl et une quantité forte des chlorosilanes par rapport aux prévisions théoriques.

L'explication que nous proposons fait intervenir le SiCl_2 . Ce composé se forme en quantités notables à haute température et se décompose aux températures plus basses selon :



si on ne trempe pas le SiCl_2 formé.

Cette réaction a d'ailleurs donné naissance à des procédés de purification et dépôt de silicium par transport; on attaque le silicium par du SiCl_4 à haute température et on redépose le silicium dans une partie plus froide.

Nous supposons que le même phénomène se passe dans notre réacteur. La zone dans laquelle le silicium se dépose se trouve à 400°C environ, température à laquelle il est attaqué par HCl pour former toute la série des chlorosilanes.

L'examen du tube après quelques heures de travail (fig. 9) confirme cette hypothèse.

4. 2 - Essais sur susceptible chauffé par induction

Pour vérifier l'hypothèse de la réaction du Si avec HCl provenant de la décomposition du SiCl_2 , nous avons effectué des essais en chauffant le mélange gazeux sur un susceptible en graphite recouvert de silicium, au moyen des réacteurs décrits sous (3. 4).

SORTIE DU TUBE DE REACTION

_____ DIRECTION DU FLUX GAZEUX →



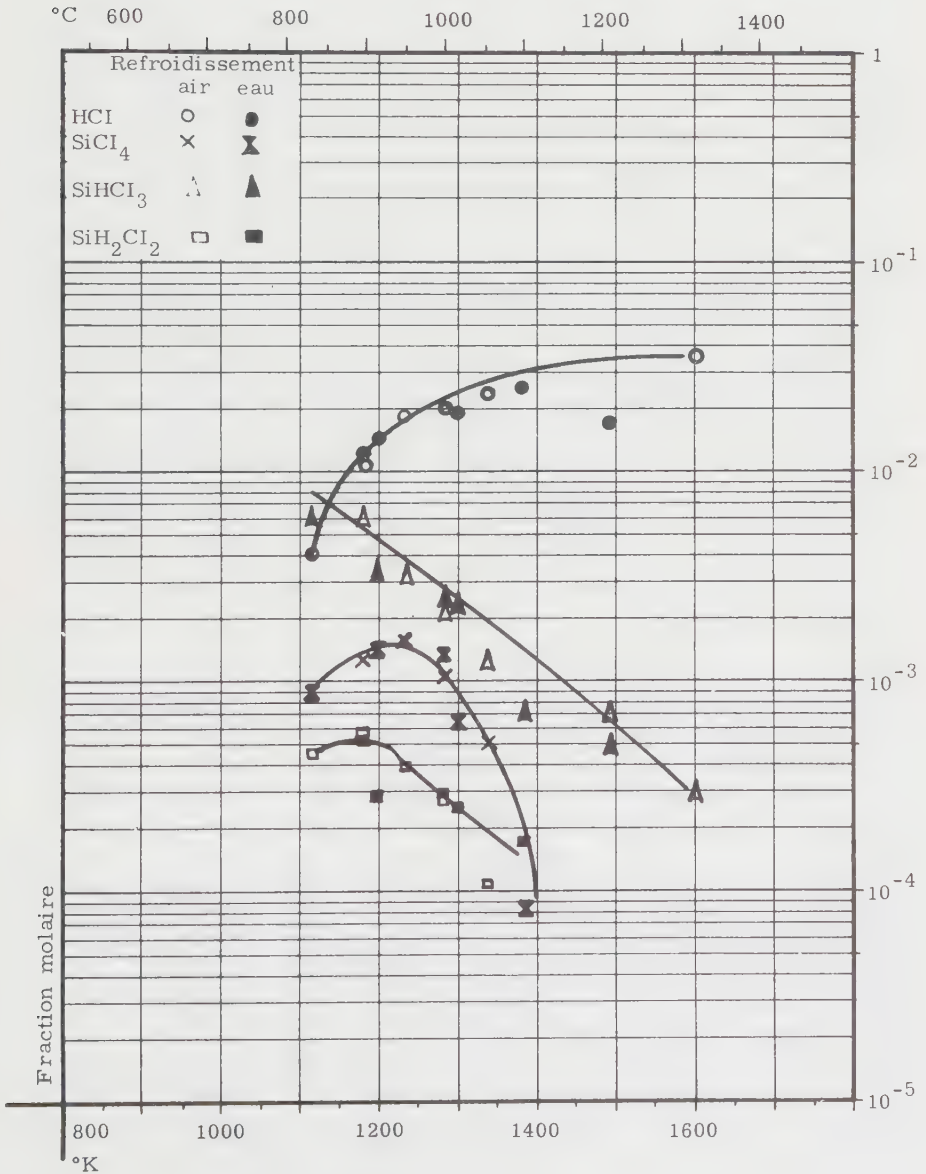
Si	SiO	(Si Cl ₂) _n	Si	
> 800	800 ÷ 600	600 ÷ 400	400 ÷ 350	T °C

Fig. 9. - Tube de réaction

Composition de la phase gazeuse en fonction de la
température avec rapport $P_{Cl} / P_H = 0,02$

Mélange $SiHCl_3 / H_2$

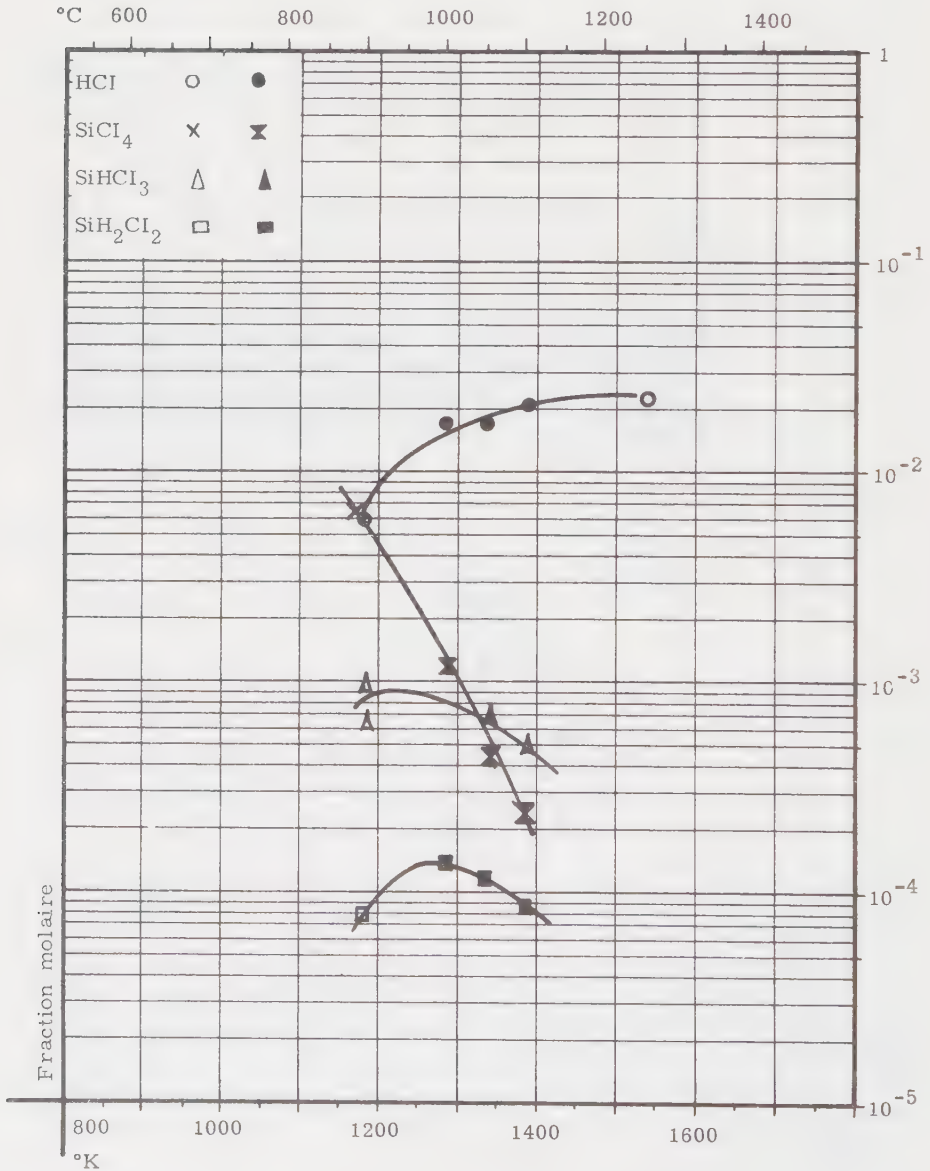
Réacteur Haute - Fréquence.



Composition de la phase gazeuse en fonction de la
température avec rapport $P_{Cl} / P_H = 0,02$

Mélange $SiCl_4 / H_2$

Réacteur Haute - Fréquence.



Les temps de contact sont à peu près les mêmes que pour les essais précédents; le rapport Cl/H choisi pour ces essais est pour les deux mélanges de 0,02 (rapport habituel utilisé en épitaxie).

Nous avons reporté sur le même diagramme les résultats des essais avec trempe à l'eau et à l'air pour le même mélange, les résultats étant concordants (voir diagrammes pages 47 et 48).

On peut remarquer, mis à part les quelques dispersions dues aux erreurs analytiques et de mélange que, contrairement aux essais en tube chauffé par effet Joule, les compositions suivent l'allure des courbes théoriques, au delà de 1300°K.

Ceci montre bien que, en bloquant la décomposition du SiCl_2 à une température suffisamment basse, la réaction du silicium avec l'acide chlorhydrique est empêchée. Toutefois, nous pourrions encore, pour justifier les quelques déviations par rapport à la théorie, faire intervenir la formation des polymères du type SiCl_{2n+2} (cf. chapitre 2.1) que nous avons observé quand le gradient de température était très important. Dans ces conditions on remarque une diminution du SiCl_4 due à la condensation de ce dernier pour former les polymères.

Pour éviter la redécomposition de ces produits, ce qui aurait provoqué des "artefacts" semblables à ceux des essais sans trempe, nous en avons empêché l'accumulation par des rinçages fréquents. A remarquer que, comme l'indique la littérature, ces polymères se décomposent de manière violente en présence d'humidité et qu'ils sont solubles dans certains solvants organiques.

5. - RESUMES ET CONCLUSIONS

La réduction par l'hydrogène des chlorosilanes joue un rôle très important dans la chimie du silicium, plus particulièrement dans le domaine des semi-conducteurs. Les réactions possibles étant cependant très nombreuses, nous avons tout d'abord procédé à une étude théorique en prenant en considération les différents composés pouvant intervenir ou se former lors de ces opérations.

Nous avons déterminé la composition des produits à l'équilibre pour plusieurs températures et différents mélanges de départ. Nous sommes partis des meilleures caractéristiques thermodynamiques à notre disposition et avons effectué ces déterminations à l'aide d'un ordinateur.

Nous avons procédé alors aux essais expérimentaux en nous mettant dans toute la mesure du possible dans les conditions nécessaires pour que, d'une part l'équilibre soit atteint et que d'autre part les prélèvements pour l'analyse soient bien conformes aux gaz à l'équilibre. Nous avons rencontré, lors de ces opérations délicates, de nombreuses difficultés que nous nous sommes efforcés de surmonter. Parmi celles-ci, on peut relever que la plupart des produits mis en oeuvre ou formés sont toxiques et généralement agressifs, ce qui nécessite des mesures spéciales; il faut en particulier absolument éviter l'introduction d'impuretés (air ou autres) même en faible quantité dans les réacteurs ce qui fausserait les résultats.

La 3ème partie du travail a consisté à comparer les résultats théoriques et expérimentaux et à tirer des conclusions utiles.

Le bon accord généralement obtenu entre les courbes calculées et celles déterminées expérimentalement est une preuve de la validité des méthodes utilisées.

On peut noter ici cependant que pour des températures peu élevées, en dessous de 1000°K, les résultats ne concordent pas bien, ce que nous avons attribué au fait que dans ces conditions l'équilibre n'était pas atteint dans le réacteur.

Dans un système aussi complexe que celui que nous avons étudié, la connaissance des constantes d'équilibre des réactions isolées est absolument insuffisante pour prévoir la composition des produits dans des conditions déterminées. Avec le calcul tenant compte de l'ensemble des équilibres possibles, nous sommes parvenus à des valeurs parfaitement valables, concordant généralement bien avec les résultats expérimentaux en tout cas, pour des températures où la cinétique ne joue plus de rôle.

Il est alors possible de tirer de ces résultats des informations très importantes pour la chimie du Si, notamment sur les conditions de formation et d'attaque de cet élément. On peut ainsi, en conclure, que l'exploitation d'un réacteur épitaxial doit pouvoir sortir du domaine de l'empirisme.

6. - BIBLIOGRAPHIE

1. - W. R. Runyan, " Silicon Semi-conductor Technology ",
Mc Graw Hill (1965).
2. - T. B. Allen, U. S. 1. 073. 560. " Silicon Articles " (1913).
3. - R. Mascotto. Travail d'examen Chimie Technique. Université
de Genève (1967). (non publié)
4. - R. Mascotto. Travail de diplôme Chimie Technique. Université
de Genève (1968). (non publié)
5. - W. J. Pietenpol et R. S. Ohl, " Characteristics of Silicon
Transistors " Univ. of Michigan (22 juin 1950).
6. - H. C. Theurer et col., Epitaxial Diffused Transistors, Proc.
IRE, 48 1642 (1960).
7. - W. R. Runyan, " The Status of Silicon Epitaxy ", Silicon Semi-
conductor 169, Elec. Soc. Symp. (1969).
8. - H. C. Theurer, J. Elec. Soc., 108, 649 (1961).
9. - A. Mark, J. Elec. Soc., 108, 1070 (1961).
10. - E. G. Bylander, J. Elec. Soc., 109, 1171 (1962).
11. - J. M. Charing et B. A. Joyce, J. Elec. Soc., 109, 957 (1962).
12. - S. K. Tung, AIME met. Soc. Conf. 15 (1962).
13. - W. Steinmaier, Philips Res. Rep. 18, 75 (1963).
14. - A. M. Stein, J. Elec. Soc., 111, 483 (1964).
15. - E. Wolf et R. Teichmann. Z. Chem., 2, 343 (1962).
16. - H. Schaefer et col., Z. Anorg. allg. Chem., 274, 250 (1953).
17. - H. Schaefer et col., Z. Anorg. allg. Chem., 274, 265 (1953).
18. - H. Schaefer et col., Z. Anorg. Allg. Chem., 290, 279 (1957).
19. - H. Schaefer et col., Z. Anorg. Allg. Chem., 286, 27 (1956).
20. - H. Schaefer et col., Z. Anorg. Allg. Chem., 352, 122 (1967).
21. - R. F. Lever, IBM Journal, 460, septembre (1964).

22. - I. Niederkorn & A. Wohl, Rev. Roumaine de Chimie, 11, 85 (1966).
23. - A. Wohl, Stud. Cercet. Chim., 15 (3), 213 (1967).
24. - M. J. Harper et T. J. Lewis, ERDE 6/M/66 (1966).
25. - D. J. Ashen, T. J. Lewis & col., J. app. Chem., 18, 348 (1968).
26. - H. Seiter & E. Sirtl, Z. Naturforsch., 21a, 1696 (1966).
27. - E. Sirtl, " Thermodynamics and Silicon Vapor Deposition ", Silicon Semi-conductor, 56, Elec. Soc. Symp. (1969).
28. - Handbook of Chemistry and Physics, (1969 - 1970).
29. - E. Hennge, " Halogen Chemistry ", vol. 2, 169 (1967).
30. - H. W. Kohlschütter, Z;Anorg. Allg. Chem., 282, 169 (1955).
31. - C. J. Wilkins, J. Chem. Soc., 3409 (1953).
32. - P. L. Timms, Inorganic Chemistry, 7, 2, 387 (1968).
33. - T. O. Sedgwich, J. Elec. Soc., 111, 1381 (1964).
34. - O. Kubaschewski & E. L. Evans, " Metallurgical Thermochemistry " (1965).
35. - D. D. Wagmann & col. Selected Values of Chem. Thermodyn. NBS 270-3 (1968).
36. - A. E. Lawson & J. M. Miller, T. of Chromatography, 273, août (1966).

